



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 249**

51 Int. Cl.:
C08F 4/40 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01)
C08F 299/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06763254 .7**
96 Fecha de presentación : **24.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1899386**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **Disolución de acelerador estable durante el almacenamiento.**

30 Prioridad: **31.05.2005 EP 05104682**
27.06.2005 US 693786 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.07.2011

73 Titular/es: **AKZO NOBEL N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Koers, Frederik Willem Karel y**
Van de Bovenkamp-Bouwman, Anna Gerdine

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 249 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

Disolución de acelerador estable durante el almacenamiento.

5 La presente invención se refiere a una disolución de acelerador estable durante el almacenamiento adecuada para formar un sistema redox con peróxidos. La invención se refiere además a un procedimiento de curado que emplea esta disolución, y a un procedimiento de polimerización que usa esta disolución.

Se pueden aplicar sistemas redox para curado de resina y para iniciación de polimerización. Los sistemas redox convencionales comprenden un agente oxidante (por ejemplo un peróxido), un ión de metal de transición soluble como acelerador, y un agente reductor. El acelerador sirve para aumentar la actividad del agente oxidante a temperaturas bajas y, por consiguiente, para hacer más rápida la polimerización y el grado de curado.

10 El documento US 4.009.150 describe una composición polimerizable por radicales libres en un lapso de tiempo que comprende (i) un compuesto polimerizable seleccionado entre monómeros insaturados etilénicamente y polímeros reactivos, (ii) un iniciador de peróxido, (iii) un agente reductor orgánico soluble, (iv) quelato de hierro o cobre, y (v) exceso de agente quelante, en la que el agente quelante se selecciona entre compuestos de β -carbonilo que tienen un contenido en enol de al menos 4% y un ángulo de dicarbonilo no mayor de 120° y compuestos aromáticos condensados β -hidroxi con nitrógeno heterocíclico en los que el grupo hidroxilo está unido a un carbono beta al nitrógeno en el anillo adyacente.

15

Se dice que esta composición es reactiva a temperatura ambiente. Por lo tanto la composición total no se puede manejar comercialmente como composición formada con antelación, sino que hay que manejarla como composición en varios envases que no se mezclan entre ellos hasta que la composición vaya a estar lista para su uso.

20 El documento EP 0 094 160 describe un procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa con un iniciador soluble en disolventes orgánicos con producción de radicales libres habiendo presente en la zona de reacción un complejo de quelato de metal y añadiendo progresivamente un agente reductor.

Los complejos de metal que se describen son $\text{Cu}(\text{dmgH})_2$, $\text{Ni}(\text{EDTA})$, $\text{Cu}(\text{bdm})_2$, $\text{Ni}(\text{TETA})$, $\text{Cu}(\text{TACTD})$, $\text{Co}(\text{bipy})_3\text{Cl}_3$, y $\text{Co}(\text{phen})_3\text{Cl}_3$.

25 El documento EP 1 211 263 describe un complejo promotor de metal que consiste al menos en una sal de metal soluble y al menos un agente quelante que tiene menos de 6 grupos de coordinación de metal. En un procedimiento de polimerización, se añade este complejo promotor de metal a una mezcla de monómero. Posteriormente, se añaden oxidante y reductor a dicha mezcla de monómero en corrientes separadas.

30 El documento US 4.446.246 describe un procedimiento para curar un compuesto insaturado etilénicamente curable con peróxido que usa un iniciador de peróxido, un activador de Cu^+ , y opcionalmente un agente reductor.

El documento WO 05/047364 describe una composición de resina de poliéster o resina de éster vinílico pre-acelerada que es curable con peróxido líquido, que contenga un compuesto de ácido ascórbico y un complejo soluble que contenga hierro. La composición está exenta de cobalto.

35 En todos estos procedimientos y composiciones de la técnica anterior el peróxido, el agente reductor y el acelerador de sal de metal se añaden a la mezcla de monómero o a la resina curable como tres corrientes separadas. El agente reductor no se mezcla con la sal de metal antes de usar, porque esto daría como resultado la reducción y la precipitación del metal.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pueden preparar disoluciones de aceleradores estables durante el almacenamiento que contienen ambos: el agente reductor y el acelerador de sal de metal.

40 La presente invención se refiere a una disolución de acelerador de este tipo, que consiste esencialmente en:

- a) más de 1,0% en peso de uno o más agentes reductores, siendo seleccionado al menos uno de ellos entre ácido ascórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio,
- b) una o más sales de metal, siendo seleccionada al menos una de ellas entre el grupo que consiste en sales de metal de transición, sales de litio, y sales de magnesio,
- 45 c) uno o más disolventes orgánicos que contienen oxígeno,
- d) opcionalmente uno o más estabilizadores, y
- e) opcionalmente agua.

50 El hecho de que la disolución de acelerador según la presente invención "consiste esencialmente en" los ingredientes indicados, quiere dar a entender que la disolución no contiene otros componentes, excepto las cantidades en trazas de otros compuestos que no tienen efecto material sobre el comportamiento de la disolución de acelerador. En particular, se debería enfatizar que la disolución de acelerador no contiene resina polimérica.

Debido a la presencia de disolvente que contiene oxígeno, la disolución de acelerador tiene una estabilidad durante

el almacenamiento de al menos 2 semanas aproximadamente. Esto quiere dar a entender que después de almacenamiento a 20°C durante al menos 2 semanas, la actividad aceleradora -medida como el tiempo hasta el pico (TTP) en minutos- ha disminuido no más de 10%. Preferiblemente, también el pico exotérmico, en °C (PE), ha disminuido no más de 10%.

- 5 El pico exotérmico se define como la temperatura máxima que se alcanza en una curva tiempo-temperatura que se construye a temperatura ambiente (20°C), según el método definido por Society of Plastic Institute, y disponible en Akzo Nobel Polymer Chemicals (método normalizado F/77.1). El tiempo hasta el pico es el tiempo, en minutos, que se requiere para alcanzar esta temperatura máxima. Según este método, se vierten en un tubo de ensayo 25 g de una mezcla que comprende 100 partes en peso de resina de poliéster, 2 partes en peso de peróxido, y 0,25 partes en peso de disolución de acelerador y se coloca un termopar en la cavidad del centro del tubo. Se coloca a continuación el tubo de vidrio en un baño de aceite y se mantiene a la temperatura específica de ensayo y se construye la curva tiempo-temperatura.

Preferiblemente, la estabilidad durante el almacenamiento de la disolución de acelerador según la invención es al menos 4 semanas, más preferiblemente al menos 6 semanas, y lo más preferiblemente al menos 8 semanas.

- 15 Debido a esta estabilidad durante el almacenamiento, la disolución que contiene ambos componentes, acelerador de sal de metal y agente reductor, se puede manejar comercialmente en un envase único. Además, con el uso de esta disolución de acelerador se pueden añadir ambos componentes, agente reductor y el acelerador de sal de metal, en una corriente durante los procedimientos de curado e iniciación de polimerización, lo que hace a estos procedimientos más sencillos y más eficaces respecto a su coste.

- 20 Con la disolución de acelerador según la invención, se pueden elaborar productos finales transparentes como el cristal. Además, se pueden hacer exentos de cobalto e incoloros.

La disolución de acelerador según la invención comprende uno o más agentes reductores, siendo seleccionado al menos uno de ellos entre ácido ascórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS). El ácido ascórbico, expresión que en esta memoria de patente incluye ácido L-ascórbico y ácido D-isoascórbico, es el agente reductor preferido.

- 25 Ejemplos de agentes reductores que pueden estar presentes además de ácido ascórbico o SFS son los azúcares reductores tales como glucosa y fructosa, ácido oxálico, fosfinas, fosfitos, nitritos orgánicos o inorgánicos, sulfitos orgánicos o inorgánicos, sulfuros orgánicos o inorgánicos, mercaptanos, aminas, y aldehídos. También se puede usar una mezcla de ácido ascórbico y SFS, opcionalmente en combinación con otros agentes reductores.

- 30 El agente reductor está presente en la disolución de acelerador en una cantidad de más de 1,0% en peso, preferiblemente al menos 2% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. Preferiblemente está presente en una cantidad de menos de 30% en peso, más preferiblemente menos de 20%, todo referido al peso total de la disolución de acelerador. La expresión "más de 1,0% en peso" no incluye el valor 1,0% en peso.

- 35 La disolución de acelerador contiene además una o más sales de metal, siendo seleccionadas al menos una de ellas entre el grupo que consiste en sales de metal de transición, sales de litio, y sales de magnesio. Sales de metal preferidas son sales de cobre, cobalto, hierro, níquel, estaño, manganeso, vanadio, litio, y magnesio. Sales de metal más preferidas son sales de cobre, cobalto, hierro y vanadio. Debido a la toxicidad del cobalto y el vanadio, las sales de metal más preferidas son las sales de cobre y de hierro.

También se pueden usar combinaciones de sales de metal -por ejemplo sales de vanadio y cobre, sales de vanadio y hierro-.

- 40 La sal que se emplea es preferiblemente haluro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetil acetato, o naftenato. Son sales más preferidas haluros, nitratos, sulfatos, lactatos, 2-etilhexanoatos y acetatos. Ejemplos de sales de este tipo son acetato de Cu(II), sulfato de Cu (II), 2-etilhexanoato de Cu(II), acetato de Co (II), sulfato de Fe(II), cloruro de Fe(III), 2-etilhexanoato de V(II), y combinaciones de los mismos.

- 45 La sal o sales de metal están presentes en la disolución de acelerador en una cantidad total preferida de al menos 0,01% en peso, más preferiblemente al menos 0,1% en peso. La sal o sales de metal están presentes preferiblemente en una cantidad total de menos de 10% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, y lo más preferiblemente menos de 2% en peso, calculadas como sales y referidas al peso total de la disolución de acelerador.

- 50 El disolvente orgánico que contiene oxígeno es un disolvente que comprende al menos un átomo de oxígeno y es capaz de formar complejo con el metal presente en la disolución de acelerador. El disolvente tiene preferiblemente un punto de fusión de 0°C o menos.

En general, el disolvente llevará un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato, o ácido carboxílico.

Ejemplos de disolventes adecuados son los glicoles tales como etilenglicol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, y

- 5 polietilenglicol; isobutanol; pentanol; 1,2-dioximas, N-metilpirrolidinona, N-etilpirrolidinona; compuestos que contienen fósforo tales como dietilfosfato, dibutilfosfato, tributilfosfato, trietilfosfato, dibutilfosfito, y trietilfosfito; ésteres tales como maleato de dibutilo, succinato de dibutilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, mono- y di- ésteres de ácido cetoglutárico, piruvatos y ésteres de ácido ascórbico tales como palmitato ascórbico; 1,3-dicetonas y aldehídos, en particular acetilacetona, benzoilacetona, y dibenzoilmetano; mono- y di- ésteres, más en particular malonato y succinatos de dietilo; 1,2-dicetonas, en particular diacetilo y glioxal; butildioxitol (también conocido como dietilenglicol monobutil éter, fórmula $n\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), alcohol bencílico, y alcoholes grasos.
- 10 Disolventes preferidos son trietilfosfato, dibutilfosfato, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, N-metilpirrolidinona, acetato de etilo, y acetato de butilo.
- También se puede usar una mezcla de dos o más de los disolventes anteriormente mencionados.
- La disolución de acelerador comprende preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, y preferiblemente menos de 95% en peso, más preferiblemente menos de 90% en peso de disolvente, todo referido al peso total de la disolución de acelerador.
- 15 En la disolución de acelerador según la invención puede estar presente un estabilizador. Estabilizadores adecuados son compuestos que típicamente previenen la cristalización de la sal(es) de metal en la disolución, por ejemplo aminas terciarias tales como trietilamina, trietanolamina, y dimetilamino etanol; poliaminas tales como 1,2-(dimetilamina) etano; aminas secundarias tales como dietanolamina (DETA) y dietilamina; monoetanolamina; nicotinamida; dietilacetoacetamida; ácido itacónico; dihidrofosfito de monobutilo; y 2-etilhexanoatos de metales alcalinos tales como 2-etilhexanoato de litio, 2-etilhexanoato de potasio, 2-etilhexanoato de sodio, 2-etilhexanoato de bario, y 2-etilhexanoato de cesio.
- 20 Los estabilizadores se pueden añadir a la disolución de acelerador como tales, o se pueden formar *in situ*. Por ejemplo, se pueden preparar 2-etilhexanoatos de metales alcalinos *in situ* en la disolución de acelerador, tras adición de hidróxido de metal alcalino y ácido 2-etilhexanoico a la disolución.
- 25 Si está presente uno o más estabilizadores en la disolución de acelerador, la cantidad de aquellos es preferiblemente al menos 0,01% en peso, más preferiblemente al menos 0,1% en peso, y preferiblemente no más de 20% en peso, más preferiblemente no más de 10% en peso, todo referido al peso total de la disolución de acelerador.
- 30 La disolución de acelerador según la presente invención puede comprender opcionalmente agua. Si está presente, el contenido en agua de la disolución es preferiblemente al menos 0,01% en peso y más preferiblemente al menos 0,1% en peso. El contenido en agua es preferiblemente no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 40% en peso, más preferiblemente no más de 20% en peso, incluso más preferiblemente no más de 10% en peso, y lo más preferiblemente no más de 5% en peso, todo referido al peso total de la disolución de acelerador.
- 35 La disolución de acelerador según la presente invención se puede preparar mezclando sencillamente los ingredientes, opcionalmente con etapas intermedias de calentamiento y/o mezclado. No hay un orden de adición específico que se tenga que aplicar. Por ejemplo, se puede añadir en primer lugar uno o más estabilizadores a uno o más disolventes, tras los cuales se añaden la o las sales de metal, a las que siguen el o los agentes reductores. Otra opción es la adición de uno o más estabilizadores a uno o más disolventes, tras los cuales se añaden el o los agentes reductores, a los que siguen la o las sales de metal. O la sal o sales se añaden en primer lugar al disolvente o disolventes, a los que sigue la adición del estabilizador o estabilizadores y el o los agentes reductores. Como alternativa, se pueden añadir todos los ingredientes al mismo tiempo.
- 40 La disolución de acelerador según la presente invención se puede usar para curado e iniciación de polimerización con varias clases de peróxidos. Esto es sorprendente, porque hasta ahora la activación de peróxidos distintos de los hidroperóxidos y peróxidos de cetona -tales como los peroxidicarbonatos- no se podía lograr mediante aceleradores de complejo de metal a temperaturas bajas.
- 45 Peróxidos adecuados para usarlos en combinación con la disolución de acelerador de la invención son los hidroperóxidos, peróxidos de cetona, perésteres, peroxicarbonatos, peracetales, diacilperóxidos, y peroxidicarbonatos.
- 50 También se ha encontrado que, usando un acelerador que contiene Co según la invención en combinación con peróxidos de cetona, solamente se requiere una cantidad muy pequeña de Co -menos de 0,01% en peso o incluso menos de 0,001% en peso- para dar una reactividad de curado satisfactoria.

La disolución de acelerador también se puede usar como secante de pintura en composiciones de revestimiento.

Curado

La invención se refiere además a un procedimiento para curar poliéster insaturado (UP) y resinas de acrilato. En

procedimientos de curado de este tipo, es una práctica común preparar en primer lugar el poliéster o el compuesto de acrilato y, si se desea, combinar este compuesto con un compuesto monómero insaturado etilénicamente. Mezclas de este tipo están disponibles comercialmente. El curado se comienza generalmente añadiendo la disolución de acelerador según la invención y el iniciador (peróxido) al poliéster o a la resina de acrilato.

- 5 Como resultado de la estabilidad durante el almacenamiento de la disolución de acelerador de la presente invención, es posible mezclar previamente la resina y la disolución de acelerador días o semanas antes de la adición del peróxido y, por consiguiente, del comienzo del procedimiento de curado propiamente dicho. Esto permite el intercambio comercial de una composición de resina curable que ya contiene acelerador y agente reductor. La presente invención también se refiere por lo tanto a una composición que comprende un poliéster insaturado curable o una resina de acrilato curable y la disolución de acelerador según la presente invención.

- 10 Cuando se han añadido ambos, el peróxido y la disolución de acelerador según la invención, a la resina curable, se mezcla y se dispersa la mezcla resultante. El procedimiento de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura desde -5°C hasta 250°C, dependiendo del sistema de iniciador, del sistema de acelerador, los compuestos para adaptar el grado de curado, y la composición de la resina que se ha de curar. Preferiblemente, se lleva a cabo a las temperaturas ambiente que se usan comúnmente en aplicaciones tales como estratificado manual, pulverización, devanado de filamento, moldeo por transferencia de resina, revestimiento (por ejemplo revestimiento con gel y revestimientos estándar), producción de insignias, fundición centrífuga, hojas corrugadas, o paneles planos, sistemas de reguarnecido, pilas de cocina por vía de compuestos de vertido, etc. Sin embargo, también se puede usar en SMC, BMC, técnicas de pultrusión, y similares, para los que se usan temperaturas hasta 180°C, más preferiblemente hasta 150°C, lo más preferiblemente hasta 100°C.

- 15 Las resinas de UP incluyen las denominadas resinas orto, resinas iso, resinas iso-npg, resinas de éster vinílico, y resinas de dicitopentadieno (DCPD). Ejemplos de resinas de este tipo son materiales maleicos, fumáricos, alílicos, vinílicos, y de tipo epoxi.

Las resinas de acrilato incluyen acrilatos, metacrilatos, diacrilatos y dimetacrilatos y oligómeros de los mismos.

- 25 Si se desea, la resina de UP o la resina de acrilato se pueden combinar con uno o más monómeros reactivos insaturados etilénicamente. Monómeros reactivos insaturados etilénicamente preferidos incluyen estireno y derivados de estireno tales como α -metil estireno, vinil tolueno, indeno, divinil benceno, vinil pirrolidona, vinil siloxano, vinil caprolactama, estilbena, pero también ftalato de dialilo, dibencilideno acetona, alil benceno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos de alilo que se usan para aplicaciones ópticas (tal como (carbonato de dialilo (di)etilenglicol), y mezclas de los mismos.

- 30 La cantidad de monómero insaturado etilénicamente es preferiblemente al menos 0,1% en peso, referida al peso de la resina, más preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. La cantidad de monómero insaturado etilénicamente es preferiblemente no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 40% en peso, y lo más preferiblemente no más de 35% en peso.

- 35 En este procedimiento de curado, la disolución de acelerador se emplea generalmente en una cantidad convencional. Se usan típicamente cantidades de al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 0,1% en peso, y no más de 5% en peso, preferiblemente no más de 2% en peso de la disolución de acelerador, referida al peso de la resina.

- 40 Peróxidos adecuados para el curado de UP y resinas de acrilato incluyen peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de cetona, perésteres, y peroxidicarbonatos que se usan convencionalmente, pero también peroxicarbonatos percetales, hidroperóxidos y peróxidos de diacilo. Una persona experta entenderá que estos peróxidos se pueden combinar con aditivos convencionales, por ejemplo flemadores, tales como ésteres hidrófilos y disolventes de hidrocarburos.

- 45 La cantidad de peróxido que se ha de usar en el procedimiento de curado es preferiblemente al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, y lo más preferiblemente al menos 1% en peso. La cantidad de peróxido es preferiblemente no más de 8% en peso, más preferiblemente no más de 5% en peso, lo más preferiblemente no más de 2% en peso, todo referido al peso de la resina.

- 50 Se pueden emplear otros aditivos opcionales en el procedimiento de curado según la invención, tales como cargas, fibras de vidrio, pigmentos, inhibidores, y promotores.

- 55 En el procedimiento de curado de la presente invención, típicamente se mezcla en primer lugar la resina con el monómero. La composición de acelerador se puede añadir de varias maneras diferentes y puede haberse mezclado previamente con el monómero o la resina. La formulación de peróxido se puede añadir directamente a la mezcla. Sin embargo, también se puede mezclar en primer lugar con el monómero o la resina. Se ha de tener cuidado de que la formulación de peróxido y la disolución de acelerador no se mezclen previamente, ya que esto sería peligroso.

Iniciación de la polimerización

La disolución de acelerador según la presente invención también se puede usar para acelerar la iniciación de la polimerización en procedimientos de polimerización redox.

5 Los procedimientos de polimerización de este tipo se pueden llevar a cabo de la manera habitual, por ejemplo en masa, suspensión, emulsión, o disolución.

El peróxido y la disolución de acelerador se pueden añadir al comienzo del procedimiento de polimerización, o se pueden dosificar parcialmente o en su totalidad durante el procedimiento de polimerización. También es posible añadir el peróxido al comienzo del procedimiento de polimerización, mientras la disolución de acelerador se añade durante dicho procedimiento o viceversa.

10 Las cantidades deseadas de peróxido y disolución de acelerador varían dependiendo de la temperatura de polimerización, la capacidad de evacuación del calor de polimerización, el tipo de monómero que se va a usar, y la presión que se aplica.

15 Habitualmente, se emplea 0,001-10% en peso de peróxido, referido al peso del (co)polímero. Preferiblemente, se emplea 0,001-5% en peso de peróxido y lo más preferiblemente 0,001-2% en peso. La relación de peróxido a sal de metal preferiblemente oscila de 0,2 a 100.

20 La temperatura de polimerización habitualmente es de 5° a 300°C, preferiblemente de 10° a 180°C. En general, si está por debajo de 5°C, el tiempo de polimerización se hace demasiado largo. Sin embargo, cuando excede de 300°C, el radical se consume en la etapa inicial de la polimerización, haciendo difícil lograr una conversión alta. Sin embargo, para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar, también es posible dirigir la polimerización usando un perfil de temperatura, por ejemplo, realizar la polimerización inicial por debajo de 100°C y a continuación elevar la temperatura por encima de 100°C para completar la polimerización. Todas estas variaciones son conocidas por los expertos en la técnica que no tendrán dificultad en seleccionar las condiciones de reacción preferibles, dependiendo del procedimiento de polimerización particular y del iniciador específico de polimerización por radicales que se han de usar.

25 Monómeros adecuados para una polimerización que use la disolución de acelerador según la presente invención son los monómeros insaturados olefínica o etilénicamente, por ejemplo monómeros aromáticos de vinilo sustituidos o no sustituidos, que incluyen estireno, α -metil estireno, p-metil estireno, y estirenos halogenados; \square ivinal benceno; etileno; ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente y derivados de los mismos, tales como ácidos (met)acrílicos, ésteres (met)acrílicos, tales como acrilatos de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, y metacrilato de glicidilo; nitrilos y amidas insaturados etilénicamente, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y acrilamida; monómeros insaturados etilénicamente sustituidos o no sustituidos, tales como butadieno, isopreno, y cloropreno; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente y sus derivados que incluyen mono- y di- ésteres, anhídridos, e imidas, tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, ácido citracónico, ácido itacónico, anhídrido ná dico, ácido maleico, ácido fumárico, citraconimidas de arilo, alquilo, y aralquilo, maleiimidas, biscitraconimidas y bismaleiimidas; haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; éteres de vinilo, tales como metil vinil éter y n-butyl vinil éter; olefinas, tales como isobuteno y 4-metil penteno; compuestos de alilo, tales como ésteres de (di)alilo, por ejemplo ftalatos de dialilo, carbonatos de (di)alilo, e (iso)cianurato de trialilo.

40 Durante la (co)polimerización, las formulaciones pueden contener también los aditivos y cargas habituales. Como ejemplos de aditivos de este tipo se pueden mencionar: inhibidores de la degradación oxidativa, térmica, o ultravioleta, lubricantes, aceites extendedores, sustancias controladoras del pH, tales como carbonato de calcio, agentes de desmoldeo, colorantes, cargas reforzantes o no reforzantes tales como sílice, arcilla, cal, negro de carbono, y materiales fibrosos, tales como fibras de vidrio, plastificantes, diluyentes, agentes de transferencia de cadena, aceleradores, y otros tipos de peróxidos. Estos aditivos se pueden emplear en las cantidades habituales.

45 EJEMPLOS

En los ejemplos sucesivos, se usaron las siguientes resinas y peróxidos:

50

55

Palatal® P6	Resina a base de ácido orto ftálico (resina OPA), de DSM
Palatal® P51	Resina a base de ácido tetra hidro ftálico (THPA), de DSM
ENOVA. Atlac	Resina a base de éster de vinilo (VE), de DSM
Syn.6494-U2	Resina a base de de ciclo pentadieno (DCPD), de DSM
MA 123 M50	Resina MMA/dimetacrilato, de Akzo Nobel
Trigonox® 21	Un 2-etil-peroxi hexanoato de terc-butilo comercial de Akzo Nobel
Trigonox® C	Un peroxi benzoato de terc-butilo comercial de Akzo Nobel
Trigonox® 117	Un 2-etilhexil-peroxi carbonato de terc-butilo carbonato comercial de Akzo Nobel
Perkadox® 16	Un peroxi dicarbonato de di(4-terc-butil ciclohexilo) comercial de Akzo Nobel
Perkadox® CH50	Un peróxido de benzoílo comercial de Akzo Nobel

En los ejemplos sucesivos, se analizó el curado de las resinas de poliéster insaturadas por el método de Society of Plastic Institute (método de análisis F/77.1; disponible en Akzo Nobel Polymer Chemicals). Este método implica la medida del pico exotérmico, el tiempo hasta el pico, y el tiempo de gelificación.

5 Según este método, se vertieron 25 g de una mezcla que comprendía 100 partes de resina de poliéster, 2 partes de peróxido, y 0,25 partes de disolución de acelerador en un tubo de ensayo y se colocó un termopar en la cavidad del centro del tubo. Se colocó a continuación el tubo de vidrio en el baño de aceite que se mantenía a la temperatura específica de ensayo y se construyó la curva tiempo-temperatura. A partir de la curva, se calcularon los siguientes parámetros:

10 Tiempo de gelificación (Gt) = tiempo en minutos que transcurre entre el comienzo del experimento y 5,6°C por encima de la temperatura del baño.

Tiempo hasta el pico exotérmico (TTP) = tiempo en minutos que transcurre entre el comienzo del experimento y el momento en que se alcanza la temperatura del pico.

15 Pico exotérmico (PE) = la temperatura máxima que se alcanza.

Ejemplo 1

20 Se preparó la disolución de acelerador A, según la invención, mezclando en primer lugar el disolvente y el estabilizador a temperatura ambiente. A continuación se añadió la sal de metal y se calentó lentamente la mezcla a 80°C. Se añadió a 80°C el agente reductor y se agitó la mezcla total durante otros 30 minutos a temperatura decreciente. La composición de la disolución resultante se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

		A (% en peso)
disolvente:	di-etilenglicol	84
estabilizador:	nicotinamida	0,25
sal de metal:	acetato de Cu(II)	0,20
agente reductor:	ácido D-iso ascórbico	15,55

25 Se ensayó la estabilidad durante el almacenamiento de esta composición curando resina Palatal® P6 con Trigonox® C a temperatura inicial de 20°C, usando disoluciones de acelerador directas después de la preparación y después de almacenamiento durante 2, 4 y 8 semanas a 20°C o a 40°C. Por 100 gramos de resina, en estos ensayos se usaron 2 gramos de Trigonox® C y 0,25 gramos de disolución de acelerador. La Tabla 2 indica el tiempo de gelificación (Gt), el pico exotérmico (PE), y el tiempo hasta el pico (TTP) medidos.

Tabla 2

Temperatura de almacenamiento (°C)	Tiempo de almacenamiento (semanas)	Gt (min)	TTP (min)	PE (°C)
	0	6,2	15,4	167
20	2	6,8	17,3	164
	4	7,4	19,0	159
	8	7,2	17,6	160
	40	2	7,4	18,8
40	4	6,8	17,8	162
	8	6,9	17,3	161

La Tabla 2 muestra que, tras 8 semanas de almacenamiento, la disolución de acelerador no mostró disminución de actividad significativa.

Ejemplo 2

- 5 Se midió la estabilidad durante el almacenamiento de una premezcla de resina de UP con 1% en peso de acelerador A en la pregelificación en un aparato NOURY®-Potlifetimer por medio de una bola metálica que se mueve hacia arriba en un tubo de ensayo usando un imán. El período de tiempo entre la adición del acelerador a la resina y el momento en que la bola metálica ya no se puede mover se denomina tiempo de empleo útil.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

10 Tabla 3

Tipo de resina	tiempo de empleo útil (hrs)
Palatal® P51	55
ENOVA.Atlac	90
Syn.6494-U2	124
MA 123 M50	>148

Ejemplo 3

En este experimento, se usaron tres disoluciones de acelerador:

- disolución de acelerador A (véase Tabla 1)
- 15 - disolución de acelerador B, que solo difiere de la disolución A en que contiene adicionalmente 1% en peso de acetato de cobalto(II)
- una disolución comercial que contiene Co que comprende un disolvente que contiene oxígeno pero no agente reductor (disolución comparativa C).

- 20 Estas disoluciones se ensayaron respecto al curado de resina Palatal® P6 con Butanox® M50 a temperaturas iniciales de 20°C. Por 100 gramos de resina, en estos ensayos se usaron 2 gramos de peróxido. En la Tabla 4 se indican la cantidad de disolución de acelerador (por 100 gramos de resina) y el porcentaje en peso de cobalto presente en la composición curable. Esta Tabla muestra además el tiempo de gelificación (Gt) medido.

Tabla 4

disolución	cantidad usada (gramos)	cobalto (% en peso)	Gt (min)
A	0,35	-	6,8
B	0,35	0,00084	5,4
C	0,35	0,0137	5,8
C	0,021	0,00082	100

- 25 Estos resultados muestran que las disoluciones de acelerador según la invención (disoluciones A y B) proporcionan un grado de curado satisfactorio, que es comparable con el de una cantidad similar de una disolución comercial.

Los resultados muestran además que con las disoluciones de acelerador según la invención se requiere menos cobalto para obtener resultados deseables que cuando se usa la disolución comercial.

Ejemplo 4

- 30 Se prepararon cinco disoluciones de acelerador diferentes a base de Cu (D1-D5) (véase Tabla 5; todo en porcentajes en peso) según el procedimiento del Ejemplo 1. Estas disoluciones se ensayaron respecto al curado de resina Palatal® P6 con Trigonox® 21 y Trigonox® 117 a temperaturas iniciales de 20°C. Por 100 gramos de resina, en estos ensayos se usaron 2 gramos de peróxido y 0,5 gramos de disolución de acelerador. La Tabla 6 indica el tiempo de gelificación (Gt), el tiempo hasta el pico (TTP), y el pico exotérmico (PE) medidos.

35

Tabla 5

		D1	D2	D3	D4	D5
disolvente:	dietilenglicol	70,0	75,0	80,0	70,0	70,0
estabilizadores:	dihidrofosfito de monobutilo	10,0	10,0	-	10,0	10,0
	nicotinamida	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	dietanolamina	5,0		5,0	3,0	3,0
	dietilacetoamida	-	-	-	2,0	2,0
sal de metal:	acetato de Cu(II) (2 H ₂ O)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	pentóxido de vanadio	-	-	-	-	0,2
agente reductor:	ácido D-iso ascórbico	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0

Tabla 6

Disolución de acelerador	peróxido	Gt (min)	TTP (min)	PE (°C)
D1	Trigonox® 21	4,6	7,5	188
D2	Trigonox® 21	5,5	11,6	184
D3	Trigonox® 21	2,9	5,4	189
D4	Trigonox® 21	4,7	7,5	192
D5	Trigonox® 21	4,8	5,2	191
D1	Trigonox® 117	7,4	12,4	154
D2	Trigonox® 117	14,7	21,0	180
D3	Trigonox® 117	4,9	8,6	173
D4	Trigonox® 117	8,1	11,4	188
D5	Trigonox® 117	4,9	7,4	187

5

Esta tabla muestra que las disoluciones de acelerador según la invención dan como resultado buenos comportamientos de curado tanto de los perésteres como de los peroxicarbonatos.

Ejemplo 5

10 Se prepararon cinco disoluciones de acelerador diferentes a base de Fe (D6-D10) (véase Tabla 7; todo en porcentajes en peso) según el procedimiento del Ejemplo 1. Estas disoluciones se ensayaron respecto al curado de resina Palatal® P6 con Trigonox® 21 y Trigonox® 117 a temperaturas iniciales de 20°C. Por 100 gramos de resina, en estos ensayos se usaron 2 gramos de peróxido y 1 gramo de disolución de acelerador. La Tabla 8 indica el tiempo de gelificación (Gt), el tiempo hasta el pico (TTP), y el pico exotérmico (PE) medidos.

15 Tabla 7

		D6	D7	D8	D9	D10
disolvente:	etilenglicol	79,0	78,0	78,5	77,9	81,6
estabilizadores:	dihidrofosfito de monobutilo	-	1	-	-	-
	nicotinamida	-	-	-	1	1
	dietanolamina	-	-	0,5	-	0,3
sal de metal:	acetato de Cu(II) (2 H ₂ O)	-	-	-	0,1	0,1
	sulfato de Fe(II) (6 H ₂ O)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
agente reductor:	ácido D-iso ascórbico	19,0	19,0	19,0	19,0	15,0

Tabla 8

Disolución de acelerador	peróxido	Gt (min)	TTP (min)	PE (°C)
D6	Trigonox® 21	12,3	32,1	145
D7	Trigonox® 21	18,9	44,4	139
D8	Trigonox® 21	9,6	23,4	163
D9	Trigonox® 21	4,9	7,3	190
D10	Trigonox® 21	4,9	7,2	194
D6	Trigonox® 117	10,5	29,4	140
D7	Trigonox® 117	17,9	44,0	121
D8	Trigonox® 117	8,2	20,9	163
D9	Trigonox® 117	6,0	8,4	193
D10	Trigonox® 117	5,8	8,0	195

5 Esta tabla muestra que las disoluciones de acelerador según la invención dan como resultado buenos comportamientos de curado tanto de los perésteres como de los peroxicarbonatos.

Ejemplo 6

10 Se ensayó la disolución de acelerador A (véase Tabla 1) respecto al curado de resina Palatal® P6 con Perkadox® 16 a temperatura inicial de 20°C. Por 100 gramos de resina, se usaron 2 gramos de peróxido y 0,25 gramos de disolución de acelerador A. El tiempo de gelificación de este sistema fue 2,5 minutos, el tiempo hasta el pico 7,8 minutos, y el pico exotérmico 170°C.

Por lo tanto, la disolución según la invención es adecuada incluso para acelerar peroxidicarbonatos.

Ejemplo 7

15 Se ensayó la disolución de acelerador A (véase Tabla 1) respecto al curado de resina Palatal® P6 con Perkadox® CH50 a temperatura inicial de 20°C. Por 100 gramos de resina, se usaron 2 gramos de peróxido y 0,25 gramos de disolución de acelerador A. El tiempo de gelificación de este sistema fue 6,2 minutos, el tiempo hasta el pico 17,3 minutos, y el pico exotérmico 161°C.

Por lo tanto, la disolución según la invención también es adecuada para acelerar diacilperóxidos.

Ejemplo 8

20 Se ensayó la disolución de acelerador A (véase Tabla 1) respecto al curado de resina de acrilato resina MA 123 M-50 con Trigonox® C y Perkadox® 16 a temperatura inicial de 20°C. Por 100 gramos de resina, en estos ensayos se usaron 2 gramos de peróxido. La cantidad de disolución de acelerador (por 100 gramos de resina) se indica en la Tabla 9. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

peróxido	disol. acelerador A (g/100 g de resina)	Gt (min)	TTP (min)	PE (°C)
Trigonox® C	0,5	7,5	26	99
Perkadox® 16	0,25	2,2	22,4	141

25 Estos resultados muestran que la disolución de acelerador según la invención también es adecuada para uso en curado de acrilato.

Ejemplo 9

30 Se prepararon dos disoluciones de acelerador diferentes a base de Cu (D11-D12) (véase Tabla 10; todo en porcentajes en peso) según el procedimiento del Ejemplo 1. Estas disoluciones se ensayaron respecto al curado de resina Palatal® P6 con Perkadox® CH50 a temperaturas iniciales de 20°C. Por 100 gramos de resina, en estos ensayos se usaron 3 gramos de peróxido y 2,2 gramos de disolución de acelerador. La Tabla 11 indica el tiempo de gelificación (Gt), el tiempo hasta el pico (TTP), y el pico exotérmico (PE) medidos.

Tabla 10

		D11	D12
disolventes:	dietilenglicol	32,0	32,4
	1-metil-2-pirrolidinona	18,0	18,2
	agua	36,0	36,4
estabilizador:	dietanolamina	1,3	1,4
sal de metal:	acetato de Cu(II) (2 H ₂ O)	0,4	0,6
agente reductor:	ácido D-iso ascórbico	12,3	
	formaldehído sulfoxilato de sodio		11

Tabla 11

Disolución de acelerador	peróxido	Gt (min)	TTP (min)	PE (°C)
D 11	Perkadox® CH50	8,8	11	161
D 12	Perkadox® CH50	3	21,2	78

- 5 Esta tabla muestra que formaldehído sulfoxilato de sodio y ácido ascórbico son ambos adecuados como agentes reductores.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, que consiste esencialmente en:
- 5 a) más de 1,0% en peso de uno o más agentes reductores, siendo seleccionado al menos uno de ellos entre ácido ascórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio,
 b) una o más sales de metal, siendo seleccionada al menos una de ellas entre el grupo que consiste en sales de metal de transición, sales de litio, y sales de magnesio,
 c) uno o más disolventes orgánicos que contienen oxígeno,
 d) opcionalmente uno o más estabilizadores, y
 10 e) opcionalmente agua.
2. Disolución de acelerador según la reivindicación 1, en la que el disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, trietilfosfato, dibutilfosfato, N-metilpirrolidona, acetato de butilo, acetato de etilo, agua, y mezclas de los mismos.
- 15 3. Disolución de acelerador según la reivindicación 1 o la 2, en la que el estabilizador se selecciona entre el grupo que consiste en dietanolamina, nicotinamida, 2-etilhexanoatos de metales alcalinos, dietilacetacetamida, ácido itacónico, dietilamina, dihidrofosfito de monobutilo, y mezclas de los mismos.
4. Disolución de acelerador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las sales de metal se seleccionan entre el grupo que consiste en sales de cobre, sales de cobalto, sales de hierro, sales de vanadio, y combinaciones de las mismas.
- 20 5. Disolución de acelerador según la reivindicación 4, en la que la sal de metal se selecciona entre el grupo que consiste en acetato de Cu(II), sulfato de Cu(II), 2-etilhexanoato de Cu(II), acetato de Co(II), sulfato de Fe(II), cloruro de Fe(III), 2-etilhexanoato de V(II), y combinaciones de los mismos.
- 25 6. Procedimiento para curar un poliéster insaturado o una resina de acrilato, en el que la disolución de acelerador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y un peróxido se añaden al poliéster insaturado o a la resina de acrilato.
7. Procedimiento de polimerización redox, en el que se usan un peróxido y la disolución de acelerador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
- 30 8. Uso de la disolución de acelerador según las reivindicaciones 1-5 como secante de pintura en composiciones de revestimiento.
9. Disolución de acelerador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que consiste esencialmente en:
- 35 a) 2-30% en peso de uno o más agentes reductores, siendo seleccionado al menos uno de ellos entre ácido ascórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio,
 b) 0,01-10% en peso de una o más sales de metal, siendo seleccionada al menos una de ellas entre el grupo que consiste en sales de metal de transición, sales de litio, y sales de magnesio,
 c) 50-95% en peso de uno o más disolventes orgánicos que contienen oxígeno,
 d) 0-20% en peso de uno o más estabilizadores, y
 e) 0-10% en peso de agua,
 40 hasta un total de 100% en peso.