



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 590**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765083 .6**

96 Fecha de presentación : **05.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2102278**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.09.2009**

54 Título: **Composiciones de resina poliéster insaturada o resina de vinil-éster.**

30 Prioridad: **06.07.2006 EP 06014012**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.09.2011**

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 2 364 590 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 poliéster insaturada o resina de vinil-éster

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

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

15 Como se entiende en esta memoria, se considera que los objetos y piezas de estructuras tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. El término "objetos y piezas de estructuras", como se entiende en esta memoria, incluye también composiciones de resina curadas como las que se utilizan en el campo de la fijación química, la construcción, techados, solados, aspas de molinos eólicos, envases, depósitos, tuberías, piezas de automóvil, lanchas, etc.

20 Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de dos componentes" se refiere a sistemas en los cuales dos componentes separados (A y B) están separados espacialmente uno de otro, por ejemplo en cartuchos o medios análogos separados, y se entiende que incluye cualquier sistema en el cual cada uno de dichos dos componentes separados (A y B) puede contener adicionalmente otros componentes separados. Los componentes se combinan en el momento de utilización del sistema.

25 En el curado de las resinas poliéster insaturadas y resinas de vinil-ésteres, clases de resinas que pueden curarse generalmente bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gel es una característica muy importante de las propiedades de curado. Adicionalmente, son importantes también el tiempo transcurrido desde que se alcanza el tiempo de gel hasta que se alcanza la temperatura pico, y el nivel de la temperatura pico (una temperatura pico superior da generalmente como resultado un mejor curado). Aparte de esto, por supuesto, son también importantes las propiedades mecánicas de los objetos y/o piezas de estructuras obtenidos en el proceso de curado. Como se entiende en esta memoria, el tiempo de gel representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura desde 25°C a 35°C. Normalmente, esto corresponde al tiempo en que la fluidez (o viscosidad) de la resina está comprendida todavía en un intervalo en el que la resina puede manipularse fácilmente. En las operaciones de moldeo cerrado, por ejemplo, es muy importante que se conozca este periodo de tiempo. De acuerdo con ello, el término propiedades de curado satisfactorias refleja, entre otras cosas, que la composición de resina tiene propiedades del tiempo de gel adecuadas; es decir, la resina a curar debe mantenerse suficientemente fluida durante un tiempo aceptable en la primera etapa del curado. Para las propiedades de curado satisfactorias es importante que el tiempo de gel sea más bien corto, a saber del orden de varios minutos a pocas decenas de minutos. Por razones de eficiencia de proceso y de los resultados a alcanzar, el experto intentará siempre de acuerdo con ello encontrar opciones para conseguir un tiempo de gel mínimo, en tanto que se retienen propiedades mecánicas satisfactorias de los productos finalmente curados. Además, el experto intentará también encontrar composiciones de resina curables que tengan buena estabilidad al almacenamiento, es decir que sean estables (o sea, que mantengan sus propiedades de manipulación sin gelificación) antes de ser sometidas a curado durante al menos una semana después de la fabricación de la composición de resina.

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

35 Además, por razones ambientales, es menos preferida la presencia de cobalto en las composiciones de resina.

40 W.D. Cook *et al.* en Polym. Int. Vol. 50, 2001, en las páginas 129-134 describen en un artículo interesante diversos aspectos de control del tiempo de gel y del comportamiento exotérmico durante el curado de las resinas poliéster insaturadas. Los mismos demuestran también de qué modo puede seguirse el comportamiento exotérmico durante el curado de tales resinas.

45 Como se entiende en esta memoria, el término deriva del tiempo de gel (durante un periodo de tiempo específicamente seleccionado, por ejemplo 30 ó 60 días) refleja el fenómeno de que - cuando el curado se realiza en otro

momento distinto del punto de referencia estándar para curado, por ejemplo 24 horas después de la preparación de la resina - el tiempo de gel observado es diferente del que se encuentra en el punto de referencia. Para las resinas poliéster insaturadas y resinas de vinil-ésteres, como las que pueden curarse bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gel representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para que la temperatura aumente desde 25°C a 35°C. Normalmente esto corresponde al tiempo en que la fluidez (o viscosidad) de la resina se mantiene todavía en un intervalo en el cual la resina puede manipularse fácilmente. En operaciones de moldeo cerrado, por ejemplo, es muy importante que se conozca este periodo de tiempo. Cuanto menor sea la deriva del tiempo de gel, tanto más predecible será el comportamiento de la resina (y las propiedades resultantes del material curado).

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

$$Gtd = (T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}} \text{ a los y días} - T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}} \text{ después de mezcla}) / (T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}} \text{ después de mezcla} \times 100\%)$$

(fórmula 1)

En esta fórmula,  $T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}}$  (que podría representarse también como  $T_{\text{gel}}$ ) representa, como se ha mencionado arriba, el tiempo transcurrido en la fase de curado para un aumento de temperatura de la resina desde 25°C a 35°C. La referencia adicional a "a los y días" indica después de cuantos días de la preparación de la resina se efectúa el curado.

Todas las resinas poliéster, por su naturaleza, sufren ciertos cambios a lo largo del tiempo desde su producción hasta su curado real. Una de las características en las cuales se hacen visibles tales cambios es la deriva del tiempo de gel. Los sistemas de resinas poliéster insaturadas o resinas de vinil-ésteres de la técnica anterior se curan generalmente por medio de sistemas de iniciación. En general, tales sistemas de resinas poliéster insaturadas o resinas de vinil-ésteres se curan bajo la influencia de peróxidos y se aceleran (a menudo incluso se pre-aceleran) por la presencia de compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, como aceleradores. El acetato de cobalto y el octanoato de cobalto son los aceleradores utilizados más generalmente. Además de aceleradores, las resinas poliéster contienen también usualmente inhibidores para asegurar que los sistemas de resina no se gelifiquen prematuramente (es decir, que los mismos tengan una estabilidad al almacenamiento satisfactoria). Adicionalmente, se utilizan inhibidores para asegurar que los sistemas de resina tienen un tiempo de gel apropiado y/o para ajustar el valor del tiempo de gel del sistema de resina a un valor más adecuado aún.

Muy comúnmente, en la técnica anterior, la iniciación de la polimerización de las resinas poliéster insaturadas, etc. por las reacciones redox que implican peróxidos, se acelera o se pre-acelera con un compuesto de cobalto en combinación con otro acelerador.

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

En realidad, el fenómeno de la deriva del tiempo de gel ha recibido hasta ahora realmente poca atención en la bibliografía. La atención máxima se ha prestado hasta ahora en la bibliografía a aspectos de la aceleración del tiempo de gel en general, y a la mejora de la vida útil o vida en estantería de las resinas. Sin embargo, los últimos aspectos no están correlacionados necesariamente con aspectos de la deriva del tiempo de gel, y por consiguiente, la bibliografía proporciona hasta ahora muy pocas sugerencias en cuanto a las posibles soluciones para la mejora (es decir la disminución) de la deriva del tiempo de gel.

De acuerdo con ello, para las resinas poliéster insaturadas que forman parte del estado actual de la técnica existe todavía necesidad de encontrar sistemas de resina que exhiban una deriva reducida del tiempo de gel o, dicho de otro modo, sistemas de resina que tengan solamente una ligera deriva del tiempo de gel cuando se curan con un peróxido. Preferiblemente, las propiedades mecánicas de la composición de resina después del curado con un peróxido se mantienen inalteradas (o se mejoran) como resultado de los cambios en la composición de resina para alcanzar la deriva reducida del tiempo de gel. Además, por razones ambientales, la presencia de cobalto en las resinas es menos preferida.

Los autores de la presente invención han encontrado ahora, sorprendentemente, que podría obtenerse un curado eficiente por el uso de una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es una composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada o resina de vinil-ésteres, (a) un compuesto de hierro; (b) un compuesto 1,3-dioxo y (c) una base; el segundo componente comprende un compuesto peróxido que tiene la fórmula ROOH, en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido; con la salvedad de que la composición de resina está exenta de agentes formadores de espuma.

De acuerdo con la presente invención pueden obtenerse composiciones que tienen propiedades de curado satisfactorias, es decir las composiciones de acuerdo con la invención tienen un tiempo de gel corto, tiempo pico corto y/o

temperatura pico alta. En el curado de las resinas poliéster insaturadas o vinil-ésteres, el tiempo de gel es una característica muy importante de las propiedades de curado. Adicionalmente, son también importantes el tiempo desde que se alcanza el tiempo de gel hasta que se alcanza la temperatura pico, y el nivel de la temperatura pico (una temperatura pico más alta da generalmente como resultado un mejor curado). De acuerdo con la presente invención pueden obtenerse sistemas de resina que tienen sólo una ligera deriva del tiempo de gel.

US-A-4.524.177 describe el uso de 1,4-dihidroxonaftaleno; un compuesto de hierro, tal como acetilacetato de hierro, en compuestos endurecibles etilénicamente insaturados que se curan con un sistema constituido por al menos una arilamina terciaria y un peranhídrido, tal como peróxido de benzoilo (BPO), o percarbonato como catalizador de la polimerización. En esta referencia no se da indicación alguna de que en lugar del bien conocido sistema BPO/amina aromática pueda utilizarse también un hidroperóxido. Además, una persona experta en la técnica no esperaría que pudiera utilizarse un hidroperóxido en lugar de un peranhídrido.

US-A-5.235.010 describe una composición aceleradora para el curado de resinas poliéster insaturadas que comprenden un complejo de al menos dos sales de al menos dos metales diferentes seleccionados del grupo constituido por litio, magnesio, manganeso, cobre, cobalto, vanadio y hierro, y un compuesto que contiene un óxido orgánico capaz de formar un complejo metálico con dicha sal metálica, que incluye al menos un grupo funcional seleccionado del grupo constituido por un grupo aldehído, cetona, éter, éster o alcohol. El curado se efectúa utilizando iniciadores de peróxidos convencionales conocidos para uso con poliésteres insaturados, tales como por ejemplo peróxido de metil-etil-cetona o peróxido de acetilacetona. Adicionalmente, pueden estar presentes durante el proceso de curado otros materiales que incluyen tioles y compuestos nitrogenados. Compuestos nitrogenados adecuados son amoniaco, sales de amonio bases nitrogenadas heterocíclicas, aminas primarias cicloalifáticas y aductos de estos materiales con anhídridos o epóxidos.

US-A-5.451.556 describe una composición aceleradora para el curado de resinas poliéster insaturadas que comprenden una sal de al menos un metal seleccionado de entre litio, cobre, magnesio, manganeso, vanadio, hierro y cobalto en combinación con uno o más compuestos seleccionados de sales de amonio de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> que son capaces de formar complejos con dichas sales metálicas. Sales de amonio preferidas son acetato de amonio, butirato de amonio, propionato de amonio y octoato de amonio. Otros materiales que incluyen tioles y compuestos oxigenados pueden estar presentes durante el proceso de curado. El compuesto orgánico oxigenado tiene que ser capaz de formar un complejo metálico con dicha sal metálica y lleva al menos un grupo funcional seleccionado del grupo constituido por un aldehído, cetona, éter, éster o grupo alcohol en la molécula. Entre otros muchos compuestos orgánicos oxigenados, se mencionan también 1,3-dicetonas.

WO-A-90/12824 describe una composición aceleradora para el curado de resinas poliéster insaturadas que comprende una sal de al menos un metal seleccionado de entre litio, vanadio, cobre, níquel, magnesio, hierro y cobalto, y un compuesto nitrogenado seleccionado del grupo constituido por amoniaco, sales de amonio, amidas y compuestos nitrogenados heterocíclicos. Otros materiales que incluyen compuestos oxigenados pueden estar presentes durante el proceso de curado. El compuesto orgánico oxigenado tiene que ser capaz de formar un complejo metálico con dicha sal metálica y el compuesto nitrogenado y lleva al menos un grupo funcional seleccionado del grupo constituido por un grupo aldehído, cetona, éter, éster o alcohol en la molécula. Entre otros muchos compuestos orgánicos oxigenados, se mencionan también 1,3-dicetonas.

En estas referencias no se hace indicación alguna de que la aceleración pueda conseguirse también con la combinación de un compuesto de hierro, un compuesto 1,3-dioxo y una base seleccionada de los grupos de aminas terciarias, compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo.

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

La presente invención se refiere también a un proceso para curar radicalmente la composición de dos componentes de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, se ha encontrado que la combinación del compuesto de hierro, el compuesto 1,3-dioxo y una base soluble en la composición de resina acelera el curado por radicales del poliéster insaturado o vinil-ésteres con el peróxido. El curado se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C, y muy preferiblemente en el intervalo de -10 a +60°C (denominado también curado en frío).

La resina poliéster insaturada o resina de vinil-ésteres tal como está comprendida en las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención, puede seleccionarse adecuadamente de las resinas poliéster insaturadas o resinas de vinil éster tales como son conocidas por el experto. Ejemplos de resinas poliéster insaturadas adecuadas o resinas de vinil-ésteres a utilizar como sistemas básicos de resina en las resinas de la presente invención son, subdivididos en las categorías tal como se clasifican por Malik et al., arriba citadas:

(1) Orto-resinas: éstas están basadas en anhídrido ftálico, anhídrido maleico, o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propilen-glicol, etilen-glicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, 1,3-propilen-glicol, dipropilen-glicol, tripropilen-glicol, neopentil-glicol o bisfenol-A hidrogenado. Comúnmente, las derivadas de 1,2-propilen-glicol se utilizan en combinación con un diluyente reactivo tal como estireno.

(2) Iso-resinas: éstas se preparan a partir del ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones mayores de diluyente reactivo que las orto-resinas.

(3) Bisfenol-A-fumaratos: éstos están basados en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico

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

(5) Resinas de vinil-ésteres: éstas son resinas que se utilizan generalmente debido a su resistencia a la hidrólisis y sus excelentes propiedades mecánicas, así como por sus bajas emisiones de estireno, y que tienen sitios insaturados únicamente en la posición terminal, introducidos por reacción de resinas epoxi (v.g. glicidil-éter de bisfenol-A, epóxidos del tipo fenol-novolaca o epóxidos basados en tetrabromobisfenol-A) con ácido (met)acrílico. En lugar de ácido (met)acrílico puede utilizarse también (met)acrilamida.

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

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

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

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

Las resinas poliéster insaturadas y resinas de vinil-ésteres que se utilizan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de resinas de esta clase, pero preferiblemente se seleccionan del grupo de resinas DCPD, resinas iso-ftálicas y resinas orto-ftálicas y resinas de vinil-ésteres. Ejemplos más detallados de resinas pertenecientes a tales grupos de resinas se han indicado en la parte precedente de la memoria descriptiva. Más preferiblemente, la resina es una resina poliéster insaturada seleccionada con preferencia del grupo de resinas DCPD, resinas iso-ftálicas y resinas orto-ftálicas.

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

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

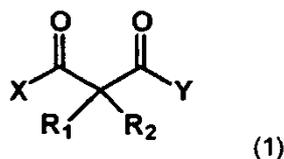
En el contexto de la invención, puede utilizarse todo tipo de compuestos de hierro. De acuerdo con la invención, el compuesto de hierro presente en la composición de resina es preferiblemente una sal o complejo de hierro. Más preferiblemente, el compuesto de hierro es una sal o complejo de hierro<sup>2+</sup> o una sal o complejo de hierro<sup>3+</sup>. Aún más preferiblemente, el compuesto de hierro es una sal de hierro<sup>2+</sup> o sal de hierro<sup>3+</sup>. La sal de hierro<sup>2+</sup> es preferiblemente una sal orgánica de hierro<sup>2+</sup>. La sal de hierro<sup>3+</sup> es preferiblemente una sal orgánica de hierro<sup>3+</sup>. La sal orgánica de

hierro<sup>2+</sup> o la sal orgánica de hierro<sup>3+</sup> es preferiblemente un carboxilato de hierro o un acetoacetato de hierro. Estará claro que, en lugar de un solo compuesto de hierro puede utilizarse también una mezcla de compuestos de hierro.

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

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

El compuesto 1,3-dioxo es preferiblemente un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



en donde

X, Y = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo, alquilarilo, arilalquilo, parte de una cadena de polímero, OR<sup>3</sup>, NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> pueden representar cada uno individualmente hidrógeno (H) o un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo, alquilarilo o arilalquilo, cada uno de los cuales puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos (v.g., átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes; puede estar presente un anillo entre R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> y/o entre R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>;

R<sup>3</sup> y/o R<sup>4</sup> pueden ser parte de una cadena de polímero, pueden estar unidos a una cadena de polímero o pueden contener un grupo polimerizables. Preferiblemente, X y/o Y son/es C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo y/o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo. Más preferiblemente, X y/o Y son/es un grupo metilo. Preferiblemente, el compuesto 1,3-dioxo es acetilacetona. El compuesto 1,3-dioxo puede ser un polímero o es polimerizable.

Preferiblemente, la cantidad del compuesto 1,3-dioxo es de 0,05 a 5% en peso, calculada sobre el peso total del sistema de resina primario de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad del compuesto 1,3-dioxo es de 0,5 a 2% en peso.

La composición de resina comprende una base seleccionada preferiblemente de una amina terciaria, un compuesto de metal alcalino y/o compuesto de metal alcalinotérreo. Dado que se ha encontrado que las aminas primarias y secundarias reaccionan con las resinas poliéster insaturadas o las resinas de vinil-ésteres por una adición de Michael a los enlaces dobles reactivos (debido a lo cual cambia la reactividad de la resina) estos compuestos no son adecuados como compuestos básicos en las composiciones de resina de acuerdo con la invención y se excluyen por esta razón. Preferiblemente, la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. El compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo es preferiblemente un óxido, hidróxido, carboxilato, carbonato o hidrocabonato. Preferiblemente, el metal alcalino no es litio y el metal alcalinotérreo no es magnesio debido a la baja solubilidad de los compuestos de litio y magnesio en la composición de resina. Muy preferiblemente, la base es un compuesto de potasio. El compuesto de potasio es preferiblemente un carboxilato de potasio, preferiblemente un

carboxilato de potasio C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>. En una realización preferida de la presente invención, el carboxilato de potasio se forma in situ por adición de hidróxido de potasio a la composición de resina.

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

10 En la composición de resina, la relación molar entre hierro y la funcionalidad básica de la base es de 20:1 a 1:150, preferiblemente desde 1,5:1 a 1:10. La relación molar entre hierro y el compuesto 1,3-dioxo es preferiblemente de 10:1 a 1:500, preferiblemente de 2:1 a 1:70. La relación molar entre el compuesto 1,3-dioxo y la funcionalidad básica de la base es de 170:1 a 1:30, preferiblemente de 15:1 a 1:3.

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

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

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

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

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

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

Más preferiblemente, las composiciones de resina contienen también un inhibidor de radicales, seleccionado preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables como galvinoxilo y compuestos basados en N-oxilo, catecoles y/o fenotiazinas.

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

55 Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que pueden utilizarse en las composiciones de resina de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-terc-butilfenol, 6,6'-di-terc-butil-2,2'-metileno-di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-terc-butilhidroquinona, 2,5-diterc-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-terc-butilcatecol, 4,6-di-terc-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-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-

tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto al que se hace referencia también como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (denominado también 3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosifenil-hidroxilamina, dietilhidroxilamina, y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

5 Ventajosamente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina está comprendida en el intervalo que va desde 0,0001 a 10% en peso, calculado sobre el peso total del sistema de resina primario de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina está comprendida en el intervalo que va desde 0,001 a 1% en peso.

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

15 La composición de dos componentes y la composición de resina de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse en todas las aplicaciones que son usuales para tales tipos de resinas. En particular, las mismas pueden utilizarse convenientemente en aplicaciones de moldeo cerrado, pero las mismas pueden aplicarse 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 fiablemente la tendencia de la deriva del tiempo de gel favorable (es decir reducida) de las composiciones de resina de acuerdo con la invención. Segmentos de uso final en los que pueden aplicarse las composiciones de resina de resinas poliéster insaturadas o resinas de vinil-ésteres de acuerdo con la presente invención son también aplicaciones marinas, fijación química, techado, construcción, re-revestimiento, tuberías y depósitos, solado, aspas de molinos eólicos, etc. Es decir, las composiciones de resina de acuerdo con la invención pueden utilizarse en todos los usos conocidos de resinas poliéster insaturadas y resinas de vinil-ésteres.

25 La invención se muestra a continuación por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos son soportantes del alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no está restringida a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

### 30 Parte experimental

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

### Preparación de la resina A

40 184,8 g de propilen-glicol (PG), 135,8 g de dietilen-glicol (DEG), 216,1 g de anhídrido ftálico (PAN), 172,8 g de anhídrido maleico (MAN), y 0,075 g de 2-terc-butilhidroquinona se cargaron en una vasija equipada con un condensador de reflujo, un dispositivo de medida de la temperatura y una entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos usuales a 205°C. A 205°C, la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el número de ácido alcanzó un valor inferior a 16 mg KOH/g de resina y la viscosidad de caída de bola a 100°C era inferior a 50 dPa.s. A 45 continuación, se retiró el vacío con gas inerte, y la mezcla se enfrió a 130°C, después de lo cual la resina UP sólida así obtenida se transfirió a una mezcla de 355 g de estireno y 0,07 g de mono-terc-butilhidroquinona y se disolvió a una temperatura inferior a 80°C. La viscosidad de la resina final alcanzada a 23°C era 640 mPa.s, y el contenido de Materia No Volátil era 64,5% en peso.

### 50 Monitorización del curado

En la mayoría de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos presentados a continuación en esta memoria, se menciona que el curado se monitorizó por medio de equipo estándar del tiempo de gel. Debe entenderse que esto significa que tanto el tiempo de gel ( $T_{gel}$  o  $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$ ) como el tiempo pico ( $T_{pico}$  o  $T_{25 \rightarrow pico}$ ) se determinaron por medidas de exotermia de acuerdo con el método de DIN 16945 cuando se cura la resina con los peróxidos como se indica en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. El equipo utilizado para ello fue un medidor del tiempo de gel Soform, con un paquete de software Peakpro y hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato utilizados eran respectivamente Haake W26, y Haake DL30.

60 Para algunos de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se calculó también la deriva del tiempo de gel (Gtd). Esto se hizo sobre la base de los tiempos de gel determinados en fechas diferentes del curado de acuerdo con la fórmula 1:

$$Gtd = (T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}} \text{ a los } y \text{ días} - T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}} \text{ después de mezcla}) / (T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}} \text{ después de mezcla} \times 100\%)$$

(fórmula 1)

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

### Ejemplos

#### Ejemplos 1a-1d y Experimentos Comparativos A-D

10 Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,14 g de solución de nafenato de Fe (12% Fe), 1 g de compuesto 1,3-dioxo y 1 g de solución de octanoato de potasio (15% en PEG) como la base. El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 y se monitorizó en el medidor del tiempo de gel a 25°C. Los resultados se muestran en la Tabla 1 junto con los experimentos comparativos sin base.

15 **Tabla 1**

	1,3-dioxo	base	Tgel (min)	Tpico (min)	temp. pico (°C)
Ej. 1a	acetil-acetona	sí	9	25	162
Comp. A	acetil-acetona	no	>1200		
Ej. 1b	acetoacetato de etilo	sí	10,8	32	64
Comp. B	acetoacetato de etilo	no	>1200		
Ej. 1c	fenil-1,3-butanodiona	sí	7,2	24,3	153
Comp. C	fenil-1,3-butanodiona	no	>1200		
Ej. 1d	1,3-difenil-propanodiona	sí	13	38,6	73
Comp. D	1,3-difenil-propanodiona	no	>1200		
Ej. 1e	malonato de dimetilo	sí	13	34	56
Comp. E	malonato de dimetilo	no	>1200		
Ej. 1f	2-acetil-1,3-indanona	sí	6,5	11,6	188
Comp. F	2-acetil-1,3-indanona	no	>1200		
Ej. 1g	triacetil-metano	sí	8,8	17,2	185
Comp. G	triacetil-metano	no	>1200		
Comp. H	Ninguno	sí	>1200		
Comp. I (sin hierro)	malonato de dimetilo	sí	>1200		

20 De los resultados presentados en esta tabla, se deduce claramente que se requieren un compuesto de hierro, un compuesto 1,3-dioxo y una base para un curado eficiente. Adicionalmente, puede deducirse de esta tabla que son más eficientes los compuestos 1,3-dioxo que contienen un grupo ceto, especialmente compuestos 1,3-diceto.

#### Ejemplos 2a-2d

25 Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,14 g de solución de nafenato de Fe (12% de Fe), 1 g de acetil-acetona y 16 mmol/kg de base. El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 y se monitorizó en el medidor de tiempo de gel. Los resultados se muestran en la tabla 2.

30

**Tabla 2**

Ejemplo	base	Tgel (min)	Tpico(min)	temp. pico(°C)
2a	Octanoato de potasio (15% en PEG)	9	25	162
2b	KOH (50% en agua)	20	51	56
2c	BU <sub>4</sub> NOH (40% en agua)	37	72	48

Ejemplo	base	Tgel (min)	Tpico(min)	temp. pico(°C)
2d	DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno)	15	53	100
2e	N,N-dimetiletanolamina	82	108	37

Estos ejemplos ilustran que pueden utilizarse diversas bases, tanto orgánicas como inorgánicas.

#### 5 Ejemplos 3a-3f

Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 14 g de solución de naftenato de Fe (12% de Fe), diversas cantidades de compuesto 1,3-dioxo y 1 g de solución de octanoato de potasio (15% en PEG) como la base. El curado se realizó utilizando 3% de Butanox M-50 y se monitorizó en el medidor del tiempo de gel.

10 Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	1,3 dioxo	Cantidad g	Tgel (min)	Tpico(min)	Temp. pico (°C)
3a	acetilacetona	0,5	7	17	183
3b		1	9	25	162
3c		2	11	37	62
3d	acetoacetato de etilo	0,5	21	43	47
3e		1	20	45	51
3f		2	16	49	110

15 Estos resultados indican que el curado puede ajustarse con la cantidad y tipo del compuesto 1,3-dioxo.

#### Ejemplos 4a-4f

Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,16 g de solución de naftenato de Fe (12% de Fe), 1,1 g de acetilacetona y cantidades variables de solución de octanoato de potasio (15% en PEG) como la base. El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 y se monitorizó en el medidor del tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20

Tabla 4

Ejemplo	Koct (g)	Tgel (min)	Tpico(min)	Temp. pico (°C)
4a	0,05	35	61	41
4b	0,2	15	43	135
4c	0,5	9	24	169
4d	1	6	19	174
4e	2	6	19	172
4f	5	16	27	168

25

Estos resultados indican que para un curado real eficiente la cantidad de base es al menos 1 mmol base/kg de resina.

#### 30 Ejemplos 5a-5f

Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, cantidades variables de solución de naftenato de Fe (12% de Fe), 1,5 g de acetilacetona y 1,2 g de solución de octanoato de potasio (15% en PEG) como la base. El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 y se monitorizó en el contador del tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

35

Tabla 5

Ejemplo	Fe (mmol Fe/ kg resina primaria)	Tgel (min)	Tpico(min)	Temp. pico (°C)
Comp J	0	>1200		
5a	1	59	80	36
5b	3	11	26	165
5c	5	9	23	169
5d	10	6	15	185
5e	20	3	9	192

- 5 Estos resultados indican que tiene que estar presente al menos 1 mmol de hierro/kg de resina para un curado eficiente.

Ejemplos 6a-6i

- 10 Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, cantidades variables de solución de naftenato de Fe (12% de Fe) (Fe), acetilacetona (acac) y solución de octanoato de potasio (15% en PEG) (Koct). El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 y se monitorizó en el medidor del tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

15 Tabla 6

Ejemplo	Fe (g)	acac(g)	Koct (g)	Tgel (min)	Tpico(min)	Temp. pico (°C)
6a	0,1623	0,105	0,106	22,5	34,1	178
6b	0,0461	1,005	1,005	14,8	42,9	58
6c	0,2798	0,549	1,006	5,2	11,5	195
6d	0,1629	0,5511	0,5509	8,7	18	189
6e	0,2786	0,0992	0,1009	17,7	26	187
6f	0,2801	0,9991	0,5504	7,3	16,3	191
6g	0,1626	0,5553	0,1003	22,8	41,2	165
6h	0,2787	0,5575	0,0996	15,7	25,5	187
6i	0,2794	0,1002	0,999	6,1	12	193

Estos resultados indican que el tiempo de gel, el tiempo pico y la temperatura pico pueden ajustarse utilizando diversas cantidades de hierro, base y compuesto 1,3-dioxo.

20

Ejemplos 7a-7f

Se prepararon formulaciones basadas en diversas resinas, 0,14 g de solución de naftenato de Fe (12% de Fe), 1 g de acetilacetona y 1 g de solución de octanoato de potasio (15% en PEG) como la base.

25

Se preparó una serie separada de formulaciones y se añadieron 0,04 g de terc-butyl-catecol como inhibidor para ajustar ulteriormente el tiempo de gel. El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 y se monitorizó en el medidor del tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

30 Tabla 7

	Resina (g)	Estireno (g)	Inhibidor	Tgel
7a	Palatal P 4- 01 (90)	10	n	29
7b			y	323
7c	Palatal P 6 - 01 (90)	10	n	9

	Resina (g)	Estireno (g)	Inhibidor	Tgel
7d			y	168
7e	Daron X P45-A-2 (100)	0	n	35
7f			y	82

5 Estos resultados indican que pueden utilizarse inhibidores para ajustar ulteriormente el tiempo de gel. Adicionalmente, se muestra también que, de acuerdo con la invención, pueden curarse tanto poliésteres insaturados como vinil-ésteres.

Ejemplo 8

10 Se preparó la formulación del Ejemplo 7f en una escala de 200 g y se dividió en dos porciones de 100 g cada una. La primera porción se curó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de Butanox M-50 inmediatamente después de la mezclado, proporcionando las características de curado siguientes:  $T_{gel} = 82$  min,  $T_{pico} = 96$  min, Temp. pico = 152°C.

15 La segunda porción se curó con peróxido después de 95 días de almacenamiento, proporcionando las características de curado siguientes:  $T_{gel} = 83$  min,  $T_{pico} = 99$  min, Temp. = 149°C. La deriva del tiempo de gel de este ejemplo era 1%.

Este ejemplo demuestra que con el sistema de curado de acuerdo con la invención pueden obtenerse sistemas de resina exentos de deriva.

Ejemplos 9a-9c

25 Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,14 g de solución de naftenato de Fe (12% de Fe), 1 g de compuesto 1,3-dioxo y 1 g de solución de octanoato de potasio (15% en PEG) como la base. El curado se realizó utilizando 3% (con relación al sistema de resina primario) de diversos peróxidos y se monitorizó en el medidor del tiempo de gel. Los tiempos de gel resultantes son: Trigonox 44B,  $T_{gel} = 9$  min; Cyclonox LE50,  $T_{gel} = 8$  min, peróxido de hidrógeno,  $T_{gel} = 26$  min.

30 La utilización de peranhídridos como Perkadox 20S, Perkadox 50L o un peréster como Trigonox C, dio como resultado la ausencia total de curado durante al menos 1200 min.

Este resultado demuestra que hidroperóxidos múltiples que incluyen peróxidos de cetona pueden utilizarse en combinación con el sistema de curado de acuerdo con la invención, en tanto que los peranhídridos y perésteres no daban como resultado curado alguno.

Ejemplos 10a-10b

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

Tabla 8

	10a	10b
Resina A	500	500
1,3-dioxo	2,50(acetilacetona)	1,00 (acetoacetamida)
Octanoato de potasio en PEG	5	2,26
Nuodex Fe (6% Fe)	1.4	1,40
terc-Butil-catecol	0,012	0

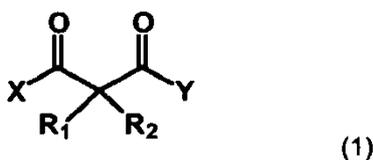
	10a	10b
Butanox M50	10	10
HDT (°C)	66	69
Tracción (Mpa)	83	64
Emod (Gpa)	3,6	3,6
E en B (%)	3,9	2,1
Estireno residual (%)	<0,1	<0,1
Barcol	42	43

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

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es una composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada o resina de vinil-ésteres, un compuesto de hierro; un compuesto 1,3-dioxo y una base; el segundo componente comprende un compuesto peróxido que tiene la fórmula ROOH, en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido; con la salvedad de que la composición de resina está exenta de agentes formadores de espuma.
- 10 2. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la base se selecciona del grupo de aminas terciarias, compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo.
- 15 3. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el compuesto de hierro es un carboxilato de hierro o un acetoacetato de hierro.
4. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el compuesto 1,3-dioxo es un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



- 20 en donde
- X, Y = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo, alquilarilo, arilalquilo, parte de una cadena de polímero, OR<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>;
- 25 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> pueden representar cada uno individualmente hidrógeno (H) o un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo, alquilarilo o arilalquilo, cada uno de los cuales puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos (v.g., átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes;
- 30 puede estar presente un anillo entre R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>, y/o entre R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>;
- R<sup>3</sup> y/o R<sup>4</sup> pueden ser parte de una cadena de polímero o pueden estar unidos a una cadena de polímero.
- 35 5. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque X y/o Y son/es C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo y/o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo.
6. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque X y/o Y es un grupo metilo.
- 40 7. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque el compuesto 1,3-dioxo es acetilacetona.
- 45 8. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada porque la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, preferiblemente un carboxilato de potasio.
9. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque el peróxido seleccionado del grupo de hidroperóxidos es una percetona, y preferiblemente es peróxido de metil-etil-cetona.
- 50 10. Composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizada porque la composición de dos componentes está esencialmente exenta de cobalto.
- 55 11. Composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizada porque la composición de resina se ha obtenido por adición del compuesto de hierro, el compuesto 1,3-dioxo y la base a una composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada o una resina de vinil-éster.

12. Objetos curados o piezas de estructuras obtenidas a partir de una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

5 13. Proceso para curado por radicales una composición de resina, caracterizado porque el curado se realiza partiendo de una composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y el curado se efectúa en condiciones esencialmente exentas de cobalto.

10 14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C, y muy preferiblemente en el intervalo de -10 a +60°C.