

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 682**

51 Int. Cl.:

<b>C08K 5/07</b>	(2006.01)	<b>C08F 290/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/06</b>	(2006.01)	<b>C08F 290/14</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/07</b>	(2006.01)	<b>C08L 33/08</b>	(2006.01)
<b>C08L 63/10</b>	(2006.01)	<b>C08L 33/10</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)		
<b>C08K 3/24</b>	(2006.01)		
<b>C08K 3/26</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/05</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/098</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/17</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754131 .8**

96 Fecha de presentación: **06.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1888680**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54

Título: **COMPOSICIÓN DE RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO O DE RESINA DE ÉSTER VINÍLICO.**

30

Prioridad:  
**10.06.2005 EP 05076357**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.02.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.02.2012**

73

Titular/es:  
**DSM IP ASSETS B.V.  
HET OVERLOON 1  
6411 TE HEERLEN, NL**

72

Inventor/es:  
**JANSEN, Johan, Franz, Gradus, Antonius y  
KRAEGER, Ivo, Ronald**

74

Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 682 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

Composición de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico

5 Esta invención se refiere a una composición de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico que comprende (i) un polímero que contiene insaturaciones reactivas como una resina; y (ii) un componente 1,3-dioxo; y (iii) opcionalmente un diluyente reactivo y/o un inhibidor y/o un estabilizante; composición de resina la cual es curable con un componente de peróxido.

10 Tales resinas se denominan composiciones de resinas preaceleradas, si el componente 1,3-dioxo ya está presente en la composición de resina antes de la adición del componente de peróxido. En el caso de que el componente 1,3-dioxo se añada junto con o después de la adición del peróxido, entonces las composiciones de resina se denominan composiciones de resinas aceleradas.

La presente invención también se refiere a objetos y partes estructurales preparados a partir de tal composición de resina mediante el curado con un peróxido. Finalmente, la invención también se refiere a métodos para el curado mediante peróxido de poliéster insaturado, o el curado de éster vinílico, y su uso en el anclaje químico, revestimientos de techumbres, etc.

15 Como se quiere decir aquí, se considera que los objetos y partes estructurales tienen un grosor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. La expresión "objetos y partes estructurales", como se quiere decir aquí, también incluye composiciones de resinas curadas como se usan en el campo del anclaje químico, la construcción, techumbre, entarimado de suelos, balas de molinos de viento, recipientes, tanques, tuberías, partes de automóviles, barcos, etc.

20 Las composiciones de resina de poliéster insaturado o de éster vinílico del estado de la técnica generalmente se curan por medio de sistemas de iniciación. En general, tales sistemas de resina de poliéster insaturado o de éster vinílico se curan bajo la influencia de peróxidos, y se aceleran (a menudo incluso se preaceleran) mediante la presencia de compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, como aceleradores. El nafenato de cobalto y el octanoato de cobalto son los aceleradores más ampliamente usados. Además de los aceleradores, las resinas de poliéster también contienen habitualmente inhibidores y/o estabilizantes, para asegurar que los sistemas de resina no gelifiquen prematuramente (y que tengan una buena estabilidad durante el almacenamiento). Además, los inhibidores y/o estabilizantes se usan para asegurarse de que los sistemas de resina tengan un tiempo de gel apropiado, y/o para ajustar el valor del tiempo de gel del sistema de resina a un valor incluso más adecuado.

30 Muy habitualmente, en el estado de la técnica, el inicio de la polimerización de resinas de poliéster insaturado, etc., mediante reacciones redox que implican peróxidos, se acelera o se preacelera mediante un compuesto de cobalto en combinación con otro acelerador. Se puede hacer referencia, por ejemplo, a los documentos US-A-3.584.076 y US 3.630.960, en los que se usan compuestos de 1,3-dioxo, también llamados del grupo de cetonas enolizables, como coaceleradores. Además, Kolczynski et al., han mostrado resultados interesantes en los procedimientos de la 24th Annual Technical Conference SPI (The Society of the Plastics Industry, Inc.), 1969, Reinforced Plastics/Composites Division, en la Sección 16-A páginas 1-8. A saber, se puede observar que el curado en presencia de cobalto y 2,4-pentanodiona es mucho más rápido (es decir, alrededor de 10 veces) que en presencia de cobalto solo. En todas estas referencias, el índice de acidez de la resina empleada está en el intervalo de 37-50 mg de KOH/kg de resina. Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que este tipo de curado, como el descrito por Kolczynski *et al.*, no se puede aplicar sin embargo a todos los tipos de resinas, especialmente no a las resinas que tienen índices de acidez bajos.

45 Además, aunque las resinas aceleradas a base de cobalto según la técnica anterior se pueden curar a temperatura ambiente sin ninguna dificultad, el curado se hace difícil a temperaturas ligeramente menores. En general, el empleo del curado mediante cobalto, por ejemplo con hidroperóxidos, no se puede llevar a cabo eficientemente por debajo de una temperatura de 10°C. Sin embargo, en muchas aplicaciones de grandes volúmenes y/o exteriores, las posibilidades para controlar la temperatura en el curado son muy limitadas, y el curado se ha de llevar a cabo a menudo a temperaturas por debajo de 10°C. En consecuencia, existe la necesidad de composiciones de resina que muestran un perfil de curado robusto, es decir, que se puedan curar a temperaturas bajas, incluso por debajo de 0°C.

50 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico, que comprenden (i) un polímero que contiene insaturaciones reactivas como resina; y (ii) un componente 1,3-dioxo; y (iii) opcionalmente un diluyente reactivo y/o un inhibidor y/o un estabilizante; y que son curables con un componente de peróxido, muestran las características de curado deseadas si tienen las siguientes características:

- a. la resina en la composición de resina tiene un índice de acidez  $\leq 10$ ; y

b. la composición de resina contiene – mientras se cura – una base, que se selecciona

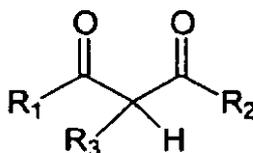
(i) del grupo de óxidos, hidróxidos, alcóxidos o carboxilatos orgánicos o inorgánicos, para cada uno de los cuales el catión tiene un potencial redox del metal de como máximo -1,5 V, o de iones amonio; o

(ii) del grupo de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

5 Más adelante se presentará una discusión más detallada de los tipos de resinas de poliéster insaturado y resinas de éster vinílico que se pueden usar de forma adecuada en el contexto de la presente invención. Pero primero se señalarán algunos otros aspectos y realizaciones preferidas de las características anteriores de la presente invención.

Preferiblemente, en las composiciones de resina según la invención el componente 1,3-dioxo es

10 (i) un compuesto 1,3-dioxo según la fórmula 1



15 en la que, independientemente entre sí,  $R_1$  y  $R_2$  representan hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener opcionalmente heteroátomos y/o una o más insaturaciones etilénicas en posiciones distintas de  $\alpha$  con respecto al grupo oxo, o representan un grupo  $OR_4$  o  $NR_4R_5$ , representando  $R_4$  y  $R_5$  hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener opcionalmente heteroátomos y/o una o más insaturaciones etilénicas, formando  $R_4$  y  $R_5$ , junto con N, una estructura cíclica, y  $R_3$  representa hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener opcionalmente heteroátomos y una o más insaturaciones etilénicas en posiciones distintas de  $\alpha$  con respecto a los grupos oxo, y en la que cualquiera de los grupos  $R_1$  a  $R_3$  puede ser cíclico, o los grupos  $R_1$  y  $R_2$ , o  $R_1$  y  $R_3$ , o  $R_2$  y  $R_3$ , o  $R_1$  y  $R_2$  y  $R_3$  forman juntos una estructura cíclica, o el componente 1,3-dioxo es

20 (ii) un oligómero o polímero del compuesto de fórmula 1, oligómero o polímero el cual contiene al menos un grupo 1,3-dioxo.

25 En cuanto a la característica mencionada bajo a., se prefiere que la resina en la composición de resina tenga un índice de acidez  $< 5$ , más preferiblemente un índice de acidez  $< 3$ , y lo más preferible un índice de acidez  $< 1$ . El índice de acidez de la resina en la composición de resina, como se quiere decir aquí, corresponde al valor, en mg de KOH/g de resina, según se determina de acuerdo con el método de ISO 3682.

30 La base, como se menciona en la característica bajo b., se selecciona (i) del grupo de óxidos, hidróxidos, alcóxidos o carboxilatos orgánicos o inorgánicos, para cada uno de los cuales el catión tiene un potencial redox del metal de como máximo -1,5 V, o de iones amonio; o se selecciona de (ii) el grupo de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

35 Los ejemplos de carboxilatos adecuados son, por ejemplo, acetatos, benzoatos, butiratos, propionatos, adipatos, mono-/di-/tri-cloroacetatos, mono-/di-/trifluoroacetatos, naftenatos, neodecanoatos, valeratos, oleatos, estearatos, tartratos, ascorbatos, succinatos, maleatos, fumaratos, ftalatos, citratos, acrilatos, metacrilatos, itaconatos, gluconatos, glutaratos, etc. Los ejemplos de alcóxidos son, por ejemplo, metóxido, etóxido, propóxido, butóxido, t-butóxido, fenolato, etc.

40 Como se quiere decir aquí, la expresión “potencial redox del metal” se refiere a los valores, en V (voltio), para la transición  $M^{n+}$  a M (*viceversa*) para cualquier metal M específico. Estos valores se pueden encontrar en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84ª Edición (2003-2004) en la Sección 8, Serie Electroquímica, tabla 1, páginas 8-23 a 8-27, CRC Press LLC, Boca Raton/Londres/Nueva York/Washington, D.C. Por conveniencia, más abajo se dan para un número de elementos algunos potenciales redox para metales. Los valores de los potenciales redox (en V) se muestran entre paréntesis: Li (-3,0), Na (-2,7), K (-2,9), Rb (-2,9), Cs (-2,9), Be (-1,7), Mg (-2,4), Ca (-3,0), Sr (-2,9), Ba (-2,9), Sc (-2,1), Y (-2,4), Al (-1,7). Todos estos metales son ejemplos de metales adecuados con cationes que tienen un potencial redox del metal de como máximo -1 V.

45 Los ejemplos adecuados de iones amonio se pueden representar mediante la fórmula general  $R^wR^xR^yR^zN^+$ , en la que  $R^w$ ,  $R^x$ ,  $R^y$ , y  $R^z$  pueden representar individualmente cada uno hidrógeno (H), o un grupo de alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener cada uno opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes. Los grupos pueden ser lineales, o ramificados;

también pueden contener una o más insaturaciones o sustituyentes. Simplemente a título de ejemplo, tales iones amonio pueden ser, por ejemplo, mono-, di-, tri-, o tetrametilamonio; mono-, di-, tri-, o tetraetilamonio; mono-, di-, tri-, o tetrabutilamonio; trimetilbencilamonio; dimetilbencilamonio; mono-, di-, tri-, o tetraoctilamonio; hidroxilamonio; hidrazonio; etc.

- 5  $R^w$ , en la fórmula  $R^wR^xR^yR^zN^+$  anterior, también se puede seleccionar del grupo de grupos  $-OR^x$  y  $-NR^xR^y$ , teniendo  $R^x$  y  $R^y$  el mismo significado como se describe anteriormente para  $R^wR^xR^yR^zN^+$ .

Las bases preferidas que se pueden usar de forma muy adecuada en las composiciones de resina según la invención se describirán aquí más abajo con más detalle. Por supuesto, también se pueden aplicar mezclas de tales bases según la invención.

- 10 La composición de resina según la invención comprende una base, de la que el catión tiene un potencial redox del metal de como máximo -1,5 V. Los ejemplos adecuados de tales cationes iónicos metálicos ya se han mostrado anteriormente, junto con sus valores de los potenciales redox del metal.

- 15 Se prefiere particularmente que al menos una de las bases presentes mientras que la composición de resina se cura se base en un metal alcalino o alcalino-térreo, o sea una sal de amonio. Lo más preferible, al menos una de las mencionadas bases se basa en Li, Na o K. Cuando las bases se usan en un medio orgánico, se prefiere particularmente que al menos una de las mencionadas bases sea una sal organosoluble. Las bases orgánicas son por su naturaleza bases organosolubles, y de este modo, según otra realización preferida de la invención, la composición de resina comprende un compuesto que contiene nitrógeno, y más particularmente una amina, como base.

- 20 Los ejemplos adecuados de compuestos que contienen nitrógeno a usar como bases en las composiciones de resina según la invención son óxidos, hidróxidos y alcóxidos de amonio. Los ejemplos de los iones amonio ya se han enunciado anteriormente. Otros ejemplos adecuados de compuestos que contienen nitrógeno (en principio no iónicos, pero que posiblemente se carguen positivamente *in situ*; el compuesto de nitrógeno puede estar presente en forma de una sal) se pueden representar mediante la fórmula general  $R^wR^xR^yN$ , en la que  $R^w$ ,  $R^x$  y  $R^y$  pueden tener cada uno individualmente el significado como se describe anteriormente. Esta fórmula general  $R^wR^xR^yN$  también representa compuestos de nitrógeno, en los que el átomo de nitrógeno mostrado en la fórmula es parte de un sistema cíclico formado por dos de los grupos  $R^w$ ,  $R^x$  y  $R^y$ , o está presente en forma de un grupo imina o como un fosfaceno (en cuyos últimos casos, la fórmula general se puede representar de hecho como  $R^wR^xN$ ). Por supuesto, los propios  $R^w$ ,  $R^x$  y  $R^y$  también pueden contener individualmente átomos de nitrógeno adicionales. Simplemente a título de ejemplo, tales compuestos que contienen nitrógeno se pueden escoger, por ejemplo, de 1,8-diazabicyclo-  
 25 [5,4,0]-undec-7-eno (DBU); 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano (DABCO); 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-eno (DBN); morfolina; piperidina; dimetilalanilina; N,N-diisopropanol-toluidina (DiPT); hidroxilamina; alquilhidrazidas; alquilhidrazinas; iminas (por ejemplo bencilidenfenilamina; N-[(E)-etiliden]-2-metilpropanamina; 5-metil-1-pirrolina; 2,4,4-trimetil-2-oxazolona; 4-fenilimino-2-pentanona); fosfacenos (por ejemplo compuestos conocidos como P4-t-Bu y P4-t-Oct); guanidina; tetrametilguanidina (TMG); etc.

Más preferiblemente, el compuesto orgánico que contiene nitrógeno es una amina terciaria.

Las aminas terciarias alifáticas orgánicas especialmente adecuadas de la lista mencionada anteriormente son: DABCO, DBU, DBN y las bases de fosfacenos.

- 40 Muy preferiblemente, en una selección preferida de bases, el compuesto orgánico que contiene nitrógeno es una amina alifática, preferiblemente una amina terciaria alifática. En otra selección preferida de bases, el compuesto orgánico que contiene nitrógeno es una amina que tiene un valor  $pK_a$  de 11 o más.

El experto puede seleccionar fácilmente tales aminas terciarias alifáticas adecuadas, respectivamente aminas que tienen un valor  $pK_a$  de 11 o más.

- 45 Para una mejor comprensión de la invención, y para una evaluación apropiada de las cantidades de la base, respectivamente del compuesto dióxido y/o de los otros componentes de las composiciones de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico según la invención, se introduce aquí la expresión "sistema de resina básica". Como se usa aquí, la expresión "sistema de resina básica" se entiende que significa el peso total de la resina, pero excluyendo compuestos que no son solubles en él, tales como cargas como se pueden usar cuando se aplica el sistema de resina para sus usos pretendidos. El sistema de resina básica consiste por lo tanto en el polímero que contiene insaturaciones reactivas, y cualquier diluyente reactivo y cualesquiera aditivos presentes en él (es decir, excepto para el componente de peróxido, que se ha de añadir poco después del curado) para hacerlo adecuado para ser curado, por ejemplo todos los tipos de compuestos solubles en la resina, tales como iniciadores, aceleradores, inhibidores, estabilizantes, colorantes (tintes), agentes de liberación, etc., así como estireno y/u otros disolventes como pueden estar presentes habitualmente en él. La cantidad de aditivos solubles en la resina puede ser habitualmente desde 1 hasta 25% en peso del sistema de resina básica; la cantidad de estireno y/u otro disolvente puede ser tan grande como, por ejemplo, hasta 75% en peso del sistema de resina básica. El sistema de

resina básica, sin embargo, no incluye explícitamente compuestos que no son solubles en él, tales como cargas (por ejemplo fibras de vidrio o de carbono), talco, arcilla, pigmentos sólidos, agentes de bajo perfil, agentes tixotrópicos, pirorretardantes, por ejemplo hidratos de óxido de aluminio, etc.

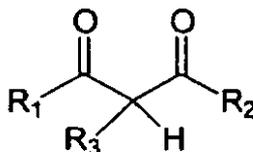
5 El cálculo del peso total del sistema de resina básica de una composición de resina mientras se excluye el peso de las cargas, agentes de bajo perfil, agentes tixotrópicos, materiales de refuerzo, etc., que no forman parte de la composición de resina (es decir, en el presente caso, el polímero que contiene insaturaciones reactivas, el diluyente reactivo presente opcionalmente y el componente o componentes 1,3-dioxo) es práctica estándar en el campo de resinas de poliéster insaturado y de éster vinílico. En lugar de expresar las cantidades de componentes específicos como un porcentaje en peso (% en peso) del sistema de resina básica, estas cantidades también se pueden  
10 expresar como cantidades molares, preferiblemente en mmol/kg de sistema de resina básica.

La cantidad de base que se puede usar en las composiciones de resina según la invención puede variar entre intervalos amplios, y el experto en la técnica puede evaluar fácilmente, por ejemplo vía mediciones simples de tiempo de gel, cuánta base es necesaria.

15 Preferiblemente, la base está presente en una cantidad de 0,001 a 2.000 mmoles/kg de sistema de resina básica. Más preferiblemente, la base está presente en una cantidad de 0,01 a 200 mmoles/kg de sistema de resina básica. Lo más preferible, la base está presente en una cantidad de 0,1 a 100 mmoles/kg de sistema de resina básica.

El compuesto 1,3-dioxo que se usa en las composiciones de resina según la invención es, como se menciona anteriormente, preferiblemente

(i) un compuesto 1,3-dioxo según la fórmula 1



20 en la que, independientemente entre sí, R1 y R2 representan hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, que puede contener opcionalmente heteroátomos y/o una o más insaturaciones etilénicas en posiciones distintas de α con respecto al grupo oxo, o representan un grupo OR<sub>4</sub> o NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, representando R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, que puede contener opcionalmente  
25 heteroátomos y/o una o más insaturaciones etilénicas, formando R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, junto con N, una estructura cíclica, y R<sub>3</sub> representa hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, que puede contener opcionalmente heteroátomos y una o más insaturaciones etilénicas en posiciones distintas de α con respecto a los grupos oxo, y en la que cualquiera de los grupos R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> puede ser cíclico, o los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, o R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>, o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos una estructura cíclica, o el componente 1,3-dioxo es

30 (ii) un oligómero o polímero del compuesto de fórmula 1, oligómero o polímero el cual contiene al menos un grupo 1,3-dioxo.

Preferiblemente, en el compuesto 1,3-dioxo según la fórmula 1, R<sub>1</sub> del componente 1,3-dioxo es un grupo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, o es un grupo OR<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> se selecciona del grupo de grupos alquilo, arilo, y alquilarilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

35 Se prefiere además particularmente que R<sub>2</sub> del componente 1,3-dioxo se seleccione del grupo de grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, y que R<sub>3</sub> del componente 1,3-dioxo sea hidrógeno.

Además, se prefiere más particularmente que R<sub>1</sub> del componente 1,3-dioxo sea un grupo OR<sub>4</sub>, en el que el grupo R<sub>4</sub> contiene un grupo polimerizable.

40 Los grupos polimerizables adecuados son, por ejemplo, sin estar limitados, (met)acrilatos, fumaratos, maleatos, itaconatos, éteres alílicos, ésteres alílicos, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, vinilamidas. Preferiblemente, el grupo polimerizable es un (met)acrilato.

Los oligómeros o polímeros del compuesto de fórmula 1, como también se pueden usar adecuadamente como componentes 1,3-dioxo en las composiciones de resina según la invención, se pueden obtener adecuadamente mediante oligomerización o polimerización de tales grupos polimerizables.

45 En una realización muy preferida del componente 1,3-dioxo según la fórmula 1, R<sub>1</sub> es un grupo OR<sub>4</sub>, y el grupo polimerizable en R<sub>4</sub> es un (met)acrilato.

En consecuencia, los compuestos 1,3-dioxo muy preferidos a usar en la presente invención son, por ejemplo,

malonatos de dialquilo (por ejemplo malonatos de dimetilo, de dietilo, de dipropilo y de didodecilo); acetoacetatos de alquilo (tales como acetoacetatos de metilo, etilo, propilo y dodecilo); acrilato de acetoxiacetiletilo (AAEA), metacrilato de acetoxiacetiletilo (AAEMA); acrilato de acetoxiacetilpropilo (AAPA), metacrilato de acetoxiacetilpropilo (AAPMA); acetilacetona. Los oligómeros o polímeros muy adecuados derivan de, por ejemplo, malonatos de dialquilo, AAEA y AAEMA.

La cantidad del componente 1,3-dioxo en las composiciones de resina según la invención pueden variar entre intervalos amplios. Por supuesto, en lugar de un componente 1,3-dioxo, también se puede usar una mezcla de algunos componentes 1,3-dioxo. Preferiblemente, la cantidad del uno o más componentes 1,3-dioxo está entre 0,001 y 25% en peso, calculada en base al peso total del sistema de resina básica de la composición de resina, peso total el cual se determina excluyendo cargas y similares. Más preferiblemente, dicha cantidad está entre 0,01 y 10% en peso, y muy preferiblemente está entre 0,1 y 5% en peso.

El polímero que contiene insaturaciones reactivas, como está comprendido en las composiciones de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico según la presente invención, se puede seleccionar adecuadamente de las resinas de poliéster insaturado o resinas de éster vinílico como se conocen por el experto. Los ejemplos de resinas adecuadas de poliéster insaturado o de éster vinílico para ser usadas como sistemas de resina básica en las resinas de la presente invención son, subdivididos en las categorías según se clasifican por Malik et al., M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2&3), p. 139-165 (2000),

(1) ortorresinas: éstas se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico, o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, o bisfenol A hidrogenado. Habitualmente, los derivados de 1,2-propilenglicol se usan en combinación con un diluyente reactivo tal como estireno.

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

(3) Fumaratos de bisfenol A: estos se basan en bisfenol A etoxilado y ácido fumárico.

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

(5) Resinas de éster vinílico: estas son resinas que se usan mayoritariamente debido a su resistencia hidrolítica y a sus excelentes propiedades mecánicas, así como por su baja emisión de estireno, tienen sitios insaturados sólo en la posición terminal, introducidos por reacción de resinas epoxi (por ejemplo éter diglicídico de bisfenol A, epoxis del tipo fenol-novolaca, o epoxis a base de tetrabromobisfenol A) con ácido (met)acrílico. En lugar de ácido (met)acrílico, también se puede usar (met)acrilamida.

Además de estas clases de resinas, también se pueden distinguir las denominadas resinas dicitropentadiénicas (DCPD).

Todas estas resinas, como se pueden usar adecuadamente en el contexto de la presente invención, se pueden modificar según métodos conocidos por el experto, por ejemplo número de hidroxilo o número de anhídrido, o para que sean más flexibles debido a la inserción de unidades flexibles en la cadena principal, etc. En el contexto de la presente invención, son especialmente adecuadas las modificaciones que dan como resultado menores índices de acidez. La clase de resinas DCPD se obtiene mediante modificación de cualquiera de los tipos de resinas anteriores mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o se obtienen, como alternativa, haciendo reaccionar primero ácido maleico con dicitropentadieno, seguido de la fabricación de la resina como se muestra más abajo.

Por supuesto, también pueden estar presentes 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. En consecuencia, las resinas de poliéster insaturado – básicas – usadas en la presente invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes al sistema de resina – básica -, o pueden ser reactivos con él durante la etapa de curado. Se prefieren particularmente disolventes reactivos. Los ejemplos de disolventes reactivos adecuados son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama. Preferiblemente, las resinas de poliéster insaturado – básicas – contienen al menos 5% en peso de un disolvente reactivo.

Las resinas de poliéster insaturado y las resinas de éster vinílico como se usan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de tales resinas, pero se escogen preferiblemente del grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas, resinas ortoftálicas, y resinas de éster vinílico. En la parte anterior de la memoria descriptiva se han mostrado ejemplos más detallados de resinas que pertenecen a tales grupos de resinas.

Se prefiere que el peso molecular del polímero que contiene insaturaciones reactivas esté en el intervalo de 500 a 200.000 g/mol, y más preferiblemente el peso molecular del polímero que contiene insaturaciones reactivas está en

el intervalo de 750 a 75.000 g/mol. Por razones de viscosidad, incluso es más preferido emplear resinas en las que el peso molecular del polímero que contiene insaturaciones reactivas esté en el intervalo de 1.000 a 10.000 g/mol.

5 Para reducir la viscosidad adicionalmente, puede ser útil emplear diluyentes. En tal caso, se usan muy preferiblemente diluyentes reactivos. En tal realización preferida de la invención, la composición de resina también contiene uno o más diluyentes reactivos. Más abajo se muestra una lista de posibles diluyentes reactivos. Preferiblemente, el diluyente reactivo es un (met)acrilato y/o estireno.

Como se menciona anteriormente, se pueden aplicar inhibidores y/o estabilizantes, para controlar el tiempo de gel y/o la estabilidad durante el almacenamiento de las composiciones de resina según la invención. Por lo tanto, en otra realización de la invención, la composición de resina también contiene uno o más inhibidores y/o estabilizantes.

10 Preferiblemente, los inhibidores y/o estabilizantes se seleccionan de los grupos de: (i) compuestos fenólicos; (ii) compuestos a base de N-oxilo; (iii) compuestos a base de fenotiazina, o (iv) cualquier combinación de compuestos fenólicos y/o a base de oxilo y/o a base de fenotiacina. Más preferiblemente, el uno o más inhibidores y/o estabilizantes se seleccionan de los grupos de compuestos fenólicos y/o basados en N-oxilo.

15 La cantidad de inhibidor y/o estabilizante, seleccionados preferiblemente de los grupos de inhibidores y/o estabilizantes fenólicos y/o a base de N-oxilo, como se usa en el contexto de la presente invención, puede variar sin embargo dentro de intervalos más bien amplios, y se puede escoger como una primera indicación del tiempo de gel y/o estabilidad durante el almacenamiento según se desee lograr. Preferiblemente, el inhibidor y/o estabilizante se usa en una cantidad de alrededor de 0,001 a 35 mmoles por kg de sistema de resina básica, más preferiblemente en una cantidad de más de 0,01, y lo más preferible en una cantidad de más de 0,1 mmoles por kg de sistema de resina básica.

20 El experto puede evaluar bastante fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a buenos resultados según la invención.

25 Los ejemplos adecuados de inhibidores y/o estabilizantes que se pueden usar en las composiciones de resina según la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilen-di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (un compuesto también denominado como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (un compuesto también denominado como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto también denominado como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXIL), aluminio-N-nitrosufenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

35 Muy sorprendentemente, en el contexto de la presente invención, los fenólicos tienden a ser excelentes estabilizantes (es decir, dan a temperatura ambiente una estabilidad mejorada durante el almacenamiento, sin afectar significativamente al tiempo de gel), mientras que los compuestos N-oxílicos mejoran particularmente el tiempo de gel y, además, mejoran la estabilidad durante el almacenamiento.

40 Todas las resinas como se usan en las composiciones de resina según la invención se pueden curar por medio de curado con peróxido. Según la presente invención, además del peróxido se aplican como acelerador componentes 1,3-dioxo y bases específicos, pero también se pueden aplicar otros (co)aceleradores. Los peróxidos usados para la iniciación pueden ser cualquier peróxido conocido por el experto para ser usado en el curado de resinas de poliéster insaturado y resinas de éster vinílico. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sea sólidos o líquidos; también se puede aplicar peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxicarbonatos (de la fórmula  $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ), peroxiésteres (de la fórmula  $-\text{C}(\text{O})\text{OO}-$ ), diacilperóxidos (de la fórmula  $-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})-$ ), dialquilperóxidos (de la fórmula  $-\text{OO}-$ ), etc. También pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. En el documento US 2002/0091214-A1, párrafo [0018], se puede encontrar, por ejemplo, una amplia serie de ejemplos de peróxidos adecuados. El experto puede obtener fácilmente información sobre los peróxidos y las precauciones a tomar en la manipulación de los peróxidos en las instrucciones dadas por los productores de peróxidos.

50 Preferiblemente, el peróxido se escoge del grupo de peróxidos orgánicos. Los ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciario (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo), y otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formada por el grupo de peróxidos de cetonas (tales como, por ejemplo, peróxido de metiletilcetona y peróxido de acetilcetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de t-butilo, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluyendo (di)peroxiésteres), perésteres (tales como, por ejemplo, peroxiéter de dietilo). A menudo, los peróxidos orgánicos usados como agente de curado son perésteres terciarios o

5 hidroperóxidos terciarios, es decir, peroxi-compuestos que tienen átomos de carbono terciarios unidos directamente a un grupo –OO-acilo o –OOH. Claramente, también se pueden usar, en el contexto de la presente invención, mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que contienen cualesquiera dos restos diferentes que poseen peroxígeno en una molécula. En caso de que se use para el curado un peróxido sólido, el peróxido es preferiblemente peróxido de benzoílo (BPO).

Preferiblemente, las composiciones de resina según la invención son curables con un componente de peróxido líquido o disuelto. Lo más preferible, el peróxido es un componente de hidroperóxido líquido o disuelto.

10 Por supuesto, el componente de hidroperóxido líquido o disuelto también puede ser una mezcla de hidroperóxidos. Cuando se curan las resinas para su uso final, generalmente es más fácil que se curen con hidroperóxidos líquidos; estos tienen mejores propiedades de mezclamiento y se disuelven más rápidamente en la resina a curar.

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

15 Se ha observado que el curado de las composiciones de resina según la invención con un componente de peróxido se puede coacelerar por medio de la presencia – mientras se cura – de un metal de transición. De este modo, las composiciones de resina según la invención contienen ventajosamente – cuando son curadas – una sal o complejo de metal de transición.

20 Preferiblemente, estos metales de transición se seleccionan del grupo de metales de transición en los que la sal o complejo de metal de transición posee un potencial redox del metal entre -1 y +2 V. En una parte anterior de esta solicitud, se presentó una explicación más detallada de los potenciales redox. Más preferiblemente, el metal de transición es un metal que tiene un número atómico en el intervalo de 21-30 ó 39-48. Los metales de transición con el número atómico en el intervalo de 21-30 son especialmente preferidos. Lo más preferible, el metal de transición se selecciona del grupo de V, Mn y Fe.

25 La cantidad de metal de transición para estar presente en la composición de resina durante el curado puede variar ampliamente, y depende, por ejemplo, de la actividad y del color de las sales o complejos de metales de transición. Un experto en la técnica puede evaluar fácilmente las cantidades y tipos más adecuados de metal de transición o su complejo. Sin embargo, se prefiere que la cantidad de metal de transición o complejo esté entre 0,0001 y 10% en peso con relación a la cantidad de resina.

30 La invención también se refiere a objetos curados obtenidos de una composición de resina según la invención, curando con un componente de peróxido. Además, la invención también se refiere a un método para el curado de una composición de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico que comprende (i) un polímero que contiene insaturaciones reactivas como resina, y (ii) un componente dioxo, y (iii) opcionalmente un diluyente reactivo y/o un inhibidor y/o un estabilizante;

en el que

- 35 a. se prepara una composición de resina según la reivindicación principal de esta solicitud, y porque
- b. dicha composición de resina se cura con un componente de peróxido, siendo opcionalmente coacelerado por medio de un compuesto de metal de transición, y porque
- 40 c. dicha composición de resina contiene – mientras es curada – una base, que (i) se selecciona del grupo de óxidos, hidróxidos, alcóxidos o carboxilatos orgánicos o inorgánicos, para cada uno de los cuales el catión tiene un potencial redox del metal de como máximo -1,5 V, o de iones amonio; o (ii) se selecciona del grupo de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno; y
- d. un componente 1,3-dioxo.

45 Preferiblemente, en este método de curado, el componente 1,3-dioxo es un compuesto según la fórmula 1, o un oligómero o polímero de un compuesto de fórmula 1, oligómero o polímero el cual contiene al menos un grupo 1,3-dioxo.

Los componentes 1,3-dioxo según la fórmula 1 se describen con detalle en las siguientes partes de la memoria descriptiva, descripción la cual no es necesario repetir aquí.

En una realización preferida de este método para el curado, el componente 1,3-dioxo está presente en la composición de resina antes de que se añada el componente de peróxido para el curado.

50 Finalmente, la invención se refiere al uso de una composición de resina según la invención, u obtenida con el procedimiento según la invención, en una cualquiera de las áreas de anclaje químico, construcción, techumbre,

entaramado de suelos, palas de molinos de viento, recipientes, tanques, tuberías, partes de automóviles o barcos.

La invención se ilustra ahora además en la siguiente parte experimental por medio de los ejemplos y experimentos comparativos, sin estar restringida a los ejemplos específicos mostrados.

#### Parte experimental

#### 5 Monitorización del curado

En la mayoría de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos presentados en lo sucesivo se menciona que el curado se monitorizó por medio de un equipo de tiempo de gel estándar. Esto pretende decir que tanto el tiempo de gel ( $T_{gel}$  o  $T_{\rightarrow 35^{\circ}C}$ ) y el tiempo de pico ( $T_{pico}$  o  $T_{\rightarrow pico}$ ) se determinaron por medidas exotérmicas según el método de DIN 16945 cuando se cura la resina con los peróxidos como se indica en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Por lo tanto, el equipo usado fue un medidor de tiempo de gel Soform, con un paquete de software Peakpro y hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato usados fueron, respectivamente Haake W26 y Haake DL30.

#### Síntesis de la resina A

Se cargó una vasija de reacción con 1000 g de Palatal 6, una resina comercialmente disponible de DSM Composite Resins, Schaffhausen. El estireno se destiló a presión reducida. Se añadieron 65 g de alcohol bencílico, y la temperatura se elevó lentamente hasta 205°C. A esta temperatura, el agua se separó por destilación, y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura hasta que el índice de acidez estuvo por debajo de 5. La mezcla se enfrió hasta 100°C, y se añadieron 350 g de estireno. Después de agitar durante 30 minutos adicionales, se obtuvo una resina homogénea con un índice de acidez de 3.

#### Ejemplos 1.1-1.3 y Ejemplos Comparativos A-D

20 Se mezclaron 100 g de resina A con diversas cantidades de metacrilato de acetilacetoetilo (AAEMA), neodecanoato de litio en alcoholes minerales (2% de metal de Li), y se curó con 1% de Butanox M50, que se monitorizó con el equipo para el tiempo de gel. Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 Para comparación, se llevaron a cabo los experimentos A y B, respectivamente con AAEMA y sin LI, y se llevaron a cabo los experimentos C y D con una resina Palatal 6 sin tratar, que tiene un índice de acidez de 33, según está comercialmente disponible de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza.

Tabla 1

Ejemplo/Ejemplo comp.	AAEMA (g)	Base (g)	$T_{gel}$ (minutos)	$T_{pico}$ (minutos)	Temperatura del pico (°C)
Resina A		Li			
1.1	1	2,5	5,5	14,9	153
1.2	5	0,5	77,6	90,6	36
1.3	5	2,5	6,1	14,4	159
Comp. A	0	2,5	> 1,200	nd	nd
Comp. B	5	0	> 1,200	nd	nd
Palatal 6		Li			
Comp. C	1	2,5	> 1,200	nd	nd
Comp. D	5	2,5	> 1,200	nd	nd

30 Estos experimentos demuestran claramente que, para curar eficientemente una resina con un índice de acidez <10 mmoles/kg, son necesarios un componente 1,3-dioxo y una base. Además, este experimento demuestra que el tiempo de gel se puede ajustar variando las cantidades de base y/o componente 1,3-dioxo.

#### Ejemplos 2.1-2.5 y Ejemplos Comparativos E y F

A diversas cantidades de Daron XP-41-A-2 (una resina comercialmente disponible de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza; que tiene un índice de acidez de 0,9) como se indica en la tabla 2, se añadieron diversas

## ES 2 373 682 T3

cantidades de AAEMA, respectivamente diversas cantidades de sales de metales específicos. Tras agitar durante 5 min., se añadió Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo/Ejemplo comp.	Daron XP- 41-A-2 (g)	AAEMA (g)	Base y tipo de metal (g)	M50 (g)	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temperatura del pico (°C)
2.1	95,72	4,28	1,01 Li	1	4,8	8,5	145
2.2	95,72	4,28	2,00 Li	2	1,8	4,5	149
2.3	98,00	2,00	1,00 Li	1	4,7	8,8	144
2.4	98,00	2,00	1,00 K	1	22,2	31,9	130
2.5	98,00	2,00	0,87 Ca	1	18,0	29,7	105
Comp. E	95,72	4,28	0	2	>1,200	nd	nd
Comp. F	100,00		0,1 Co	1	>1,200	nd	nd

Li= etilhexanoato de Li en alcoholes minerales (2% de metal de Li)  
 K= 15% de etilhexanoato de K en PEG  
 Ca= naftenato de Ca en alcoholes minerales (5% de metal de Ca)  
 Co = Durham Cobalt 10F (10% de metal de Co)

- 5 Estos ejemplos y los ejemplos comparativos muestran que se pueden usar de forma adecuada diversas bases metálicas. Además, se ha de señalar que, como se puede ver por ejemplo de Comp. F, el curado con cobalto según el estado de la técnica no es efectivo para resinas que tienen un bajo índice de acidez.

### Ejemplos 3.1-3.8

- 10 A 40 g de Daron XP-45 (una resina de éster vinílico, índice de acidez 5; comercialmente disponible de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza) se añadieron 2,5 g de componente 1,3-dioxo y 1,2 g de diversas sales metálicas, como se indica en la tabla 3. Después de agitar durante 5 minutos, se añadió 3% de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	Componente 1,3-dioxo (g)	Base y tipo de metal (g)	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
3.1	AAEMA	Li	1,6	3,2	182
3.2	AAEMA	K	1,3	3,2	182
3.3	EAA	Li	2	4,4	168
3.4	EAA	K	2	4,4	175
3.5	AA	Li	8,2	24,3	48
3.6	AA	K	8,6	21,5	115
3.7	DMM	Li	219	253	39
3.8	DMM	K	15,6	27,2	150

AAEMA= metacrilato de acetilacetoetilo

EAA= acetoacetato de etilo

AA= acetilacetona

DMM= malonato de dimetilo

Estos experimentos demuestran que se pueden usar diversos componentes 1,3-dioxo. Además, demuestran que se obtienen los mejores resultados con funcionalidades 1,3-dioxo mixtas.

Ejemplos 4.1-4.11

- 5 A 40 g de resinas como se indica en la tabla 4 (todas las resinas obtenibles de Cray Valley, Francia; y teniendo todas un índice de acidez menor que 1) se añadieron x g de AAEMA e y g de diversas sales metálicas, como se indica en la tabla. Después de agitar durante 5 minutos, se añadió 3% de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 4:

Tabla 4

Ejemplo	Tipo de resina	AAEMA (g)	Base y metal (g)	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
4.1	CD 540	1,0	1,2 Li	2	4,4	123
4.2	CD 540	1,0	1,2 K	<0,4		
4.3	CD 540	0,5	1,2 K	<0,4		
4.4	CD 540	1,0	0,6 K	0,8	2,5	131
4.5	CD 540	0,5	0,6 K	1,1	3,1	119
4.6	SR 231	1,0	1,2 Li	2,4	4,6	220
4.7	SR 231	1,0	1,2 K	<0,4		
4.8	SR 231	0,5	0,6 K	1,2	2,8	205
4.9	SR 350	1,0	1,2 Li	2,6	5,6	163
4.10	SR 350	1,0	1,2 K	<0,4		
4.11	SR 350	0,5	0,6 K	1,2	2,9	180

Li= etilhexanoato de Li en alcoholes minerales (2% de metal de Li) K= 15% de etilhexanoato de K en PEG

10

Ejemplos 5.1-5,8

Una mezcla de 980 g de Daron XP-45 y 20 g de AAEMA se dividió en porciones de 40 g. A cada porción se añadió una base, como se indica en la tabla 5, y después de agitar 5 minutos la resina se curó con 3% de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 5:

15

Tabla 5

Ejemplo	Base	g de base	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
5.1	K	0,8	2,3	4,9	184
5.2	Li	0,22	2,5	4,7	187
5.3	KOH (50% en H <sub>2</sub> O)	0,07	6,5	23,8	144
5.4	LiOH (10% en H <sub>2</sub> O)	0,15	6	11,5	175

5.5	(Bu) <sub>4</sub> NOH (40% en H <sub>2</sub> O)	0,42	1,3	7,3	171
5.6	N-metiletanolamina	0,5	457	480	55
5.7	DBU	0,11	<0,4		
5.8	DBU	0,05	1,4	9,8	167
Li = etilhexanoato de Li en alcoholes minerales (2% de metal de Li)					
K= 15% de etilhexanoato de K en PEG					
DBU = 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno					

Estos resultados demuestran que se pueden usar tanto bases orgánicas como inorgánicas. Ilustran que se pueden aplicar tanto bases débiles como bases fuertes.

Ejemplos 6.1 y 6.2

- 5 Una mezcla de 490 g de Uralac ZW5198 (una resina comercialmente disponible de DSM Coating Resins, Zwolle, Países Bajos; índice de acidez 2,4), 10 g de AAEMA y 0,08 g de t-butilcatecol, se dividió en porciones de 100 g. A cada porción se añadió una base, y después de agitar 5 minutos la resina se curó con 3% de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 6:

Tabla 6

Ejemplo	Base	g de base	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
6.1	KOH (50% en H <sub>2</sub> O)	1,8	1,3	17,3	132
6.2	K	1,9	8,5	12,7	181

10

Ejemplos 7.1-7.4

A 47,86 g de Atlac 430 (una resina comercialmente disponible de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza; índice de acidez 7) y 2,14 g de AAEMA se añadió una base, como se indica, y después de agitar 5 minutos la resina se curó con % de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 7:

15

Tabla 7

Ejemplo	Base	g de base	M50 (g)	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
7.1	LiOH (10% en H <sub>2</sub> O)	0,5	1	29,8	46,1	117
7.2	LiOH (10% en H <sub>2</sub> O)	0,12	1	88	118,7	51
7.3	Li	2	1	3,6	8,3	163
7.4	Li	1	0,5	7,9	13,7	158

Ejemplos 8.1-8.8

Una mezcla de 925 g de Daron XP-45, 50 g de AAEMA y 25 g de octanoato de K (15% en PEG) se dividió en porciones de 100 g. Estas porciones se curaron con 3% de diversos peróxidos. Los resultados se muestran en la tabla 8:

20

Tabla 8

Ejemplo	Tipo de peróxido	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
8.1	Butanox M50	3,4	6	185

8.2	Trigonox 44B	3,4	5,8	164
8.3	Trigonox AW70	315	334	36
8.4	Trigonox C	751	768	41
8.5	Cyclonox LE50	3,4	5,7	174
8.6	Perkadox CH 50L	11,2	18,4	158
8.7	Perkadox 20S	14,2	23,2	143
8.8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30% en H <sub>2</sub> O)	2,5	4,4	166

Estos experimentos demuestran claramente que se pueden usar diversos peróxidos según la invención.

Ejemplos 9.1-9.4

- 5 Una mezcla de 970 g de Daron XP-45, 20 g de AAEMA y 10 g de octanoato de K (15% en PEG) se dividió en porciones de 100 g. Estas porciones se curaron con diversas cantidades de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	% en peso de M50	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temp. (°C)
9.1	0,5	52,8	59,5	160
9.2	1	36	43	166
9.3	2	28,9	42	158
9.4	3	22,7	36,8	161

Estos experimentos demuestran que el tiempo de gel se puede ajustar con la cantidad de peróxido.

10 Ejemplos 10.1-10.4

Se preparó una mezcla de 490 g de resina Cray Valley SR 231 (que tiene un índice de acidez de 0,4) con 10 g de AAEMA, 0,52 g de DBU (1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno), y se separó en porciones de 100 g. Las mezclas se curaron a diversas temperaturas usando 3% de Butanox M50. Los resultados se muestran en la tabla 10:

Tabla 10

Ejemplo	Temperatura de curado (°C)	T <sub>→35°C</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temperatura del pico (°C)
10.1	25	1,5	3,1	211
10.2	15	3,9	5,2	208
10.3	5	6,2	7,5	204
10.4	-10	22,8	24,5	179

- 15 Estos ejemplos demuestran que los sistemas de resina según la invención son muy adecuados para el curado a baja temperatura.

Ejemplo 11.1-11.3

- 20 Se preparó una mezcla de 98 g de resina y 2 g de AAEMA. Se añadieron 16 mmoles/kg de resina de base, seguido de la agitación durante 5 minutos, después de los cual la mezcla se enfrió hasta 0°C. Se añadieron 3 g de Butanox

M50 a 0°C, y el curado se monitorizó con el equipo para medir el tiempo de gel. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

Ej.	Resina	base	T <sub>→35°C</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temperatura del pico (°C)
11.1	Daron XP45	K	83	91	174
11.2	Cray Valley SR350	DBU	4	7	102
11.3	Cray Valley SR351	DBU	24	25	268

- 5 Estos experimentos ilustran adicionalmente que las formulaciones según la invención son muy adecuadas para el curado a baja temperatura.

Ejemplo 12.1-12.7

- 10 Una mezcla de 940 g de Daron XP-45, 40 g de AAEMA y 20 g de octanoato de K (15% en PEG) se dividió en porciones de 100 g. A estas porciones se añadieron diversas cantidades de Tempol. Después de agitar durante 5 minutos, se añadieron 3 g de Butanox M50, y el curado se monitorizó con el equipo para medir el tiempo de gel. Los resultados se muestran en la tabla 12:

Tabla 12

Ejemplo	Tempol (mmol/kg)	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temperatura del pico (°C)
12.1	0	5	9	184
12.2	0,1	5	9	184
12.3	0,2	5	9	183
12.4	0,5	7	11	181
12.5	1	10	15	182
12.6	2	12	17	179
12.7	5	43	52	162

Estos ejemplos demuestran claramente que el tiempo de gel se puede ajustar con inhibidores y/o estabilizantes.

- 15 Ejemplo 13.1-13

Una mezcla de 940 de Daron XP-45, 40 g de AAEMA y 20 g de octanoato de K (15% en PEG) se dividió en porciones de 100 g. A estas porciones se añadieron diversas cantidades de t-butilcatecol. Después de agitar durante 5 minutos, se añadieron 3 g de Butanox M50, y el curado se monitorizó con el equipo para medir el tiempo de gel. Los resultados se muestran en la tabla 13:

20

Tabla 13

Ejemplo	t-butilcatecol (mmol/kg)	T <sub>gel</sub> (min.)	T <sub>pico</sub> (min.)	Temperatura del pico (°C)
13.1	0	5,3	8,9	184
13.2	0,1	5,3	8,8	184
13.3	0,2	4,7	8,0	184

## ES 2 373 682 T3

13.4	0,5	4,4	7,7	186
13.5	1	4,3	7,5	183
13.6	2	3,9	7,3	188
13.7	5	4,2	7,6	184
13.8	10	4,4	8,1	177

Estos ejemplos demuestran que un compuesto fenólico como el t-butilcatecol funciona como estabilizante, sin afectar dramáticamente el tiempo de gel.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico, que comprende

- (i) un polímero que contiene insaturaciones reactivas como resina, y
- (ii) un componente 1,3-dioxo, y

5 (iii) opcionalmente un diluyente reactivo y/o un inhibidor y/o un estabilizante; y siendo curable con un componente de peróxido;

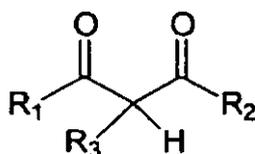
caracterizada porque

a. la resina en la composición de resina tiene un índice de acidez  $\leq 10$ ; y porque

10 b. la composición de resina contiene una base, que (i) se selecciona del grupo de óxidos, hidróxidos, alcóxidos o carboxilatos orgánicos o inorgánicos, para cada uno de los cuales el catión tiene un potencial redox del metal de como máximo  $-1,5$  V, o de iones amonio; o (ii) se selecciona del grupo de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

2. Composición de resina según la reivindicación 1, en la que el componente 1,3-dioxo es

- (i) un compuesto 1,3-dioxo según la fórmula 1



15

en la que, independientemente entre sí,

20  $R_1$  y  $R_2$  representan hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener opcionalmente heteroátomos y/o una o más insaturaciones etilénicas en posiciones distintas de  $\alpha$  con respecto al grupo oxo, o representan un grupo  $OR_4$  o  $NR_4R_5$ , representando  $R_4$  y  $R_5$  hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener opcionalmente heteroátomos y/o una o más insaturaciones etilénicas, formando  $R_4$  y  $R_5$ , junto con N, una estructura cíclica, y

25  $R_3$  representa hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo o alquilarilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , que puede contener opcionalmente heteroátomos y una o más insaturaciones etilénicas en posiciones distintas de  $\alpha$  con respecto a los grupos oxo, y en la que cualquiera de los grupos  $R_1$  a  $R_3$  puede ser cíclico, o los grupos  $R_1$  y  $R_2$ , o  $R_1$  y  $R_3$ , o  $R_2$  y  $R_3$ , o  $R_1$  y  $R_2$  y  $R_3$  forman juntos una estructura cíclica,

o el componente dioxo es

- (ii) un oligómero o polímero del compuesto de fórmula 1, oligómero o polímero el cual contiene al menos un grupo 1,3-dioxo.

30 3. Composición de resina según la reivindicación 1 ó 2, en la que la resina en la composición de resina tiene un índice de acidez  $< 5$ .

4. Composición de resina según la reivindicación 3, en la que la resina en la composición de resina tiene un índice de acidez  $< 3$ .

5. Composición de resina según la reivindicación 4, en la que la resina en la composición de resina tiene un índice de acidez  $< 1$ .

35 6. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que al menos una de las bases presentes se basa en un metal alcalino o alcalino-térreo, o es una sal de amonio.

7. Composición de resina según la reivindicación 6, en la que al menos una de las mencionadas bases se basa en Li, Na o K.

40 8. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que al menos una de las mencionadas bases es una sal organosoluble.

9. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el compuesto orgánico que contiene nitrógeno es una amina.
10. Composición de resina según la reivindicación 9, en la que la amina es una amina terciaria.
- 5 11. Composición de resina según la reivindicación 9 ó 10, en la que el compuesto orgánico que contiene nitrógeno es una amina alifática, preferiblemente una amina terciaria alifática.
12. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en la que el compuesto orgánico que contiene nitrógeno tiene un valor  $pK_a$  de 11 o más.
13. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que la base está presente en una cantidad de 0,001 a 2.000 mmoles/kg de sistema de resina básica.
- 10 14. Composición de resina según la reivindicación 13, en la que la base está presente en una cantidad de 0,01 a 200 mmoles/kg de sistema de resina básica.
15. Composición de resina según la reivindicación 14, en la que la base está presente en una cantidad de 0,1 a 100 mmoles/kg de sistema de resina básica.
- 15 16. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15, en la que  $R_1$  del componente 1,3-dioxo es un grupo de  $C_1-C_5$ , o es un grupo  $OR_4$ , en el que  $R_4$  se selecciona del grupo de grupos alquilo, arilo, y alquilarilo de  $C_1-C_{20}$ .
17. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, en la que  $R_2$  del componente 1,3-dioxo se selecciona del grupo de grupos alquilo de  $C_1-C_5$ .
- 20 18. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17, en la que  $R_3$  del componente 1,3-dioxo es hidrógeno.
19. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, en la que  $R_1$  del componente 1,3-dioxo es un grupo  $OR_4$ , en el que el grupo  $R_4$  contiene un grupo polimerizable.
20. Composición de resina según la reivindicación 19, en la que  $R_1$  es un grupo  $OR_4$ , en el que el grupo polimerizable es un (met)acrilato.
- 25 21. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en la que la cantidad del uno o más componentes 1,3-dioxo está entre 0,01 y 25% en peso.
22. Composición de resina según la reivindicación 21, en la que la cantidad de componentes 1,3-dioxo está entre 0,01 y 10% en peso.
- 30 23. Composición de resina según la reivindicación 21, en la que la cantidad de componentes 1,3-dioxo está entre 0,1 y 5% en peso.
24. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en la que el peso molecular del polímero que contiene insaturaciones reactivas está en el intervalo de 500 a 200.000 g/mol.
25. Composición de resina según la reivindicación 24, en la que el peso molecular del polímero que contiene insaturaciones reactivas está en el intervalo de 750 a 75.000 g/mol.
- 35 26. Composición de resina según la reivindicación 25, en la que el peso molecular del polímero que contiene insaturaciones reactivas está en el intervalo de 1000 a 10.000 g/mol.
27. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-26, en la que la composición de resina también contiene uno o más diluyentes reactivos.
28. Composición de resina según la reivindicación 27, en la que el diluyente reactivo es un (met)acrilato y/o estireno.
- 40 29. Composiciones de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en las que la composición de resina también contiene uno o más inhibidores y/o estabilizantes.
30. Composición de resina según la reivindicación 29, en la que la composición de resina contiene uno o más inhibidores y/o estabilizantes seleccionados de los grupos de inhibidores y/o estabilizantes fenólicos y/o a base de N-oxilo.
- 45 31. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 29-30, en la que el inhibidor y/o estabilizante se usa en una cantidad de alrededor de 0,001 a 35 mmoles por kg de sistema de resina básica, más preferiblemente en

- una cantidad de más de 0,01, y lo más preferible en una cantidad de más de 0,1 mmoles por kg de sistema de resina básica.
32. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-31, en la que la composición de resina es curable con un componente de peróxido líquido o disuelto.
- 5 33. Composición de resina según la reivindicación 32, en la que el componente de peróxido es un componente de hidroperóxido líquido o disuelto.
34. Objetos curados obtenidos a partir de una composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-33 curando con un componente de peróxido.
- 10 35. Método para curar una composición de resina de poliéster insaturado o de resina de éster vinílico, que comprende.
- (i) un polímero que contiene insaturaciones reactivas como resina, y
  - (ii) un componente dioxo, y
  - (iii) opcionalmente un diluyente reactivo y/o un inhibidor y/o un estabilizante; caracterizado porque
- a. se prepara una composición de resina según la reivindicación 1, y porque
  - 15 b. dicha composición de resina se cura con un componente de peróxido, siendo coacelerada opcionalmente por medio de un compuesto de metal de transición, y porque
  - c. dicha composición de resina contiene – mientras es curada – una base, que (i) se selecciona del grupo de óxidos, hidróxidos, alcóxidos o carboxilatos orgánicos o inorgánicos, para cada uno de los cuales el catión tiene un potencial redox del metal de como máximo -1,5 V, o de iones amonio; o (ii) se selecciona del grupo
  - 20 d. un compuesto 1,3-dioxo.
36. Método para curar según la reivindicación 35, en el que el componente 1,3-dioxo es un compuesto según la fórmula 1, o un oligómero o polímero de un compuesto de fórmula 1, oligómero o polímero el cual contiene al menos un grupo 1,3-dioxo.
- 25 37. Método de curado según la reivindicación 35 ó 36, en el que el componente 1,3-dioxo está presente en la composición de resina antes de que se añada el componente de peróxido para el curado.
38. Uso de una composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-33, en una cualquiera de las áreas de anclaje químico, construcción, techumbre, entarimado de suelos, palas de molinos de viento, recipientes, tanques, tuberías, partes de automóviles, o barcos.
- 30 39. Uso de una composición de resina obtenida con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35-37, en una cualquiera de las áreas de anclaje químico, construcción, techumbre, entarimado de suelos, palas de molinos de viento, recipientes, tanques, tuberías, partes de automóviles, o barcos.