

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 723**

51 Int. Cl.:

**C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2007 E 07765081 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2038317**

54 Título: **Composiciones de resina de poliéster insaturadas**

30 Prioridad:

**06.07.2006 EP 06014008**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.04.2014**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)  
HET OVERLOON 1  
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:

**JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS y  
KRAEGER, RONALD IVO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 452 723 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de resina de poliéster insaturadas.

La presente invención se refiere a composiciones de resina de poliéster insaturadas que se pueden curar con un componente de peróxido y que presentan una tendencia reducida a la desviación del tiempo de gelificación.

- 5 La presente invención también se refiere además a objetos y partes estructurales preparadas a partir de dichas composiciones de resina de poliéster insaturadas por curado con un peróxido. La presente invención también se refiere finalmente a métodos de curado de peróxidos de composiciones de resina de poliéster insaturadas.

10 Como se quiere decir en la presente memoria, se considera que los objetos y las partes estructurales presentan un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. El término "objetos y partes estructurales" como se quiere decir en la presente memoria también incluye composiciones de resina curada como se usan en el campo de anclaje químico, construcción, cubierta, revestimiento de suelos, aspas de molino, envases, tanques, tuberías, piezas para automóviles, barcos, etc.

15 Como se quiere decir en la presente memoria, el término desviación del tiempo de gelificación (para un periodo de tiempo específicamente seleccionado, por ejemplo 30 ó 60 días) refleja el fenómeno, de que - cuando se realiza curado en otro instante de tiempo diferente de en el momento habitual de referencia para el curado, por ejemplo 24 horas después de preparación de la resina - el tiempo de gelificación observado es diferente del de en el punto de referencia. Para resinas de poliéster insaturadas, como se pueden curar en general bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gelificación representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar en temperatura de 25°C a 35°C. Normalmente esto corresponde al tiempo en que la fluidez (o viscosidad) de la resina  
20 aún está en un intervalo donde la resina se puede manipular fácilmente. En operaciones en molde cerrado, por ejemplo, este periodo de tiempo es muy importante que se conozca. Cuanto menor es la desviación del tiempo de gelificación, más predecible es el comportamiento de la resina (y las propiedades resultantes del material curado).

25 W. D. Cook et al. en Polym. Int. Vol. 50, 2.001, en las páginas 129-134 describen en un interesante artículo diversos aspectos de control de tiempo de gelificación y comportamiento exotérmico durante el curado de resinas de poliéster insaturadas. También demuestran cómo se puede seguir el comportamiento exotérmico durante el curado de dichas resinas. Las Figuras 2 y 3 de este artículo muestran los tiempos de gelificación medidos en las partes inferiores de las exotermas. Debido a que estos autores se centran en las exotermas en conjunto, también introducen alguna corrección de las exotermas para pérdida de calor. Como se puede ver a partir de las figuras, sin embargo, dicha corrección para pérdida de calor no es relevante para tiempos de gelificación por debajo de 100 minutos.

30 La desviación del tiempo de gelificación (de ahora en adelante: "Dtg") se puede expresar en una fórmula como sigue:

$$Dtg = (T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}} \text{ en y-días} - T_{25-35^{\circ}\text{C}} \text{ después de mezcla}) / T_{25-35^{\circ}\text{C}} \text{ después de mezcla} \times 100\% \quad (\text{fórmula 1})$$

35 En esta fórmula  $T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}}$  (que también se podía representar por  $T_{\text{gel}}$ ) representa, como se mencionó anteriormente, el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar en temperatura de 25°C a 35°C. La referencia adicional a "en y días" muestra después de cuantos días de preparación de la resina se efectúa el curado.

40 Todas las resinas de poliéster, por su naturaleza, experimentan algunos cambios con el tiempo desde su producción hasta su curado real. Una de las características en que llegan a ser visibles dichos cambios es la desviación del tiempo de gelificación. El estado de los sistemas de resina de poliéster insaturada de la técnica se curan en general mediante sistemas de iniciación. En general, dichos sistemas de resina de poliéster insaturada se curan bajo la influencia de peróxidos y se aceleran (con frecuencia incluso pre-aceleran) por la presencia de compuestos de metal, especialmente sales de cobalto, como aceleradores. Naftenato de cobalto y octanoato de cobalto son los aceleradores más ampliamente usados. Además de los aceleradores, las resinas de poliéster normalmente también contienen inhibidores de radicales para asegurar que los sistemas de resinas no gelifican prematuramente (es decir, que presentan una buena estabilidad al almacenaje). Además, los inhibidores de radicales se usan para asegurar  
45 que los sistemas de resinas presentan un tiempo de gelificación apropiado y/o para ajustar el valor del tiempo de gelificación del sistema de la resina a un valor incluso más adecuado.

50 Lo más comúnmente, en el estado de la técnica, la iniciación de la polimerización de resinas de poliéster insaturadas, etc. por reacciones rédox que implican peróxidos, se acelera o pre-acelera mediante un compuesto de cobalto junto con otro acelerador. Se puede hacer referencia, por ejemplo, a la patente de EE.UU. A-3.584.076, en la que se usan dioxo-compuestos elegidos del grupo de cetonas enolizables como co-aceleradores.

55 Un excelente artículo de revisión de M. Malik et al. en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2 y 3), pág.139-165 (2.000) proporciona una buena visión general del estado actual de los sistemas de resinas. El curado se estudia en el capítulo 9. Para discusión de control de tiempo de gelificación se puede hacer referencia al artículo de Cook et al., como se mencionó anteriormente. Dicho artículo, sin embargo, no presenta ninguna indicación en cuanto a los problemas de desviación del tiempo de gelificación tal como se resuelven según la presente invención.

El fenómeno de la desviación del tiempo de gelificación, por supuesto, hasta ahora ha conseguido bastante poca atención en la bibliografía. La mayor parte de la atención hasta ahora se ha proporcionado en la bibliografía a aspectos de aceleración del tiempo de gelificación en general y para mejorar de tiempo de empleo útil o vida útil de las resinas.

5 Los últimos aspectos, sin embargo, no se correlacionan necesariamente con aspectos de desviación del tiempo de gelificación y así, la bibliografía hasta ahora proporciona muy pocas sugerencias en cuanto a posibles disoluciones para mejora de (es decir, disminución de) la desviación del tiempo de gelificación. Por ejemplo, se puede hacer referencia a un papel presentado por M. Belford et al., en the Fire Retardant Chemicals Association Spring Conference, 10-13 de marzo de 2.002 donde se ha estudiado el efecto reductor del tiempo de gelificación de una nueva dispersión de pentóxido de antimonio (NYACOL APE 3040) en resinas de poliéster ignífugas activadas con cobalto.

De acuerdo con esto, para las resinas de poliéster insaturadas como son parte del estado actual de la técnica, aún hay la necesidad de encontrar sistemas de resinas que muestren desviación reducida del tiempo de gelificación o en otras palabras, sistemas de resinas que tengan sólo una ligera desviación del tiempo de gelificación cuando se curan con un peróxido. Preferiblemente, las propiedades mecánicas de la composición de resina después de curado con un peróxido no se ven afectadas (o mejoradas) como resultado de los cambios en la composición de resina para conseguir la desviación reducida del tiempo de gelificación. Por otra parte, por razones medioambientales, la presencia de cobalto en las resinas es menos preferida.

Los presentes autores encontraron ahora, sorprendentemente, que los sistemas de resinas de poliéster insaturadas con buenas características de curado cuando se curan con un peróxido, se podían obtener proporcionando composiciones de resinas de poliéster insaturadas que comprenden una resina de poliéster insaturada, un compuesto de manganeso, un 1,3-dioxo-compuesto y una base, en las que el compuesto de manganeso es una sal o complejo de manganeso<sup>2+</sup> o manganeso<sup>3+</sup>, el compuesto de manganeso está presente en una cantidad de al menos 0,01 mmoles de manganeso por kg de sistema de resina primaria, la base es una base orgánica con  $pK_a \geq 10$  o la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, según lo cual el compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo es un óxido, hidróxido, carboxilato, carbonato o hidrocbonato, la relación molar entre el dioxocompuesto y la funcionalidad básica de la base es de 170:1 a 1:30, la concentración de cobalto en la composición de resina es menor que 0,01 mmoles de Co por kg de sistema de resina primaria y siendo la composición de resina curable con un peróxido, según lo cual el sistema de resina primaria consiste en la resina de poliéster insaturada, cualquier aditivo presente en la misma, salvo para el componente de peróxido, soluble en la resina, y estireno y/u otros disolventes presentes en la misma.

Según la presente invención, se han resuelto los problemas mencionados de la técnica anterior y se obtienen composiciones de resina con buenas características de curado, es decir las composiciones de resina según la invención presentan corto tiempo de gelificación, poco tiempo del valor máximo y/o alta temperatura máxima. En el curado de resinas de poliéster insaturadas, el tiempo de gelificación es una característica muy importante de las propiedades de curado. Además, también son importantes el tiempo desde alcanzar el tiempo de gelificación a alcanzar la temperatura de gelificación y el nivel de la temperatura máxima (mayor temperatura máxima en general da como resultado mejor curado). Además, la composición de resina según la invención sólo muestra una ligera desviación del tiempo de gelificación cuando se cura con un peróxido. Además, en vista del color pardo de los compuestos de manganeso una ventaja inesperada de la invención es que los objetos obtenidos por curado de las composiciones de resina de la invención sean casi incoloros. Incluso más sorprendentemente, los presentes autores han encontrado que usar las composiciones de resina según la invención en la preparación de objetos curados da como resultado objetos curados con un contenido en estireno y/o benzaldehído restante muy bajo.

La patente británica GB-1376615 describe una composición de dos componentes capaz de reaccionar con una composición de resina en la mezcla de los dos componentes en que los componentes se almacenan por separado y se mezclan en el momento de su uso; el primer componente comprende un éster acrílico o metacrílico como una base principal y un compuesto de quelato de metal; comprendiendo el segundo componente un éster acrílico o metacrílico y un peróxido que por sí mismo no ocasiona que endurezca el éster acrílico o metacrílico a temperatura ambiente. La base principal se puede proporcionar además con un acelerador de endurecimiento, por ejemplo, N,N'-dimetilformamida, aminas tales como trietilamina y tri-n-butilamina, ácidos carboxílicos y anhídridos carboxílicos. El compuesto de quelato de metal es un quelato de  $\beta$ -dicetona o quelato de cetoéster de cobre, cinc, aluminio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto o níquel. En el Ejemplo 4, 50 partes de trimetacrilato de (trimetilol propano), 50 partes de metacrilato de glicidilo, 0,4 partes de acetilacetato de Mn (II) y 1 parte de trietilamina (componente A-4) se mezclan con componente B-1 que consiste en 0,05 partes de p-benzoquinona, 5 partes de hidroperóxido de cumeno en 100 partes de dimetacrilato de tetraetilenglicol. Este documento no se refiere a resinas de poliéster insaturadas. Además, la composición de resina como se describe en este documento no comprende un compuesto de  $\beta$ -dicetona como tal.

La patente internacional WO-A-9012825 desvela una composición de acelerador para el curado de resinas de poliéster insaturadas que comprende un complejo de una sal de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, magnesio, manganeso, cobre, cobalto, vanadio y hierro y un compuesto que contiene oxígeno orgánico capaz de formar un complejo de metal con dicha sal de metal incluyendo al menos un grupo funcional

seleccionado del grupo que consiste en un grupo aldehído, cetona, éter, éster o alcohol. No hay indicación en esta referencia de que también se pueda conseguir esa aceleración con un compuesto de manganeso, un 1,3-dioxocompuesto y una base. Por el contrario, esta referencia explica que añadir acetato de manganeso (ejemplo 12) a un acelerador que comprende cloruro de litio y una  $\beta$ -dicetona (ejemplo 11) da como resultado un tiempo de gelificación aumentado, es decir que Mn actúa como un retardante.

El poliéster insaturado como está comprendido en las composiciones de resina de poliéster insaturadas según la presente invención, se puede seleccionar convenientemente de las resinas de poliéster insaturadas como son conocidas para el experto. Ejemplos de resinas de poliéster insaturadas adecuadas que se usan como sistemas de resina básicos en las resinas de la presente invención, subdivididas en las categorías como se clasifican por Malik et al., citadas anteriormente.

(1) Orto-resinas: 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. Comúnmente las derivadas de 1,2-propilenglicol se usan en asociación con un diluyente reactivo tal como estireno.

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

(3) Fumaratos de bisfenol-A: éstos basados en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.

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

Además estas clases de resinas también denominadas resinas dicitopentadieno (DCPD) se pueden distinguir como resinas de poliéster insaturadas.

Todas estas resinas, como se pueden usar convenientemente en el contexto de la presente invención, se pueden modificar según métodos conocidos para el experto, por ej., consiguiendo un índice de acidez inferior, índice de hidroxilo o índice de anhídrido o llegando a ser más flexible debido a inserción de unidades flexibles en la cadena carbonada, etc. La clase de resinas-DCPD se obtiene por modificación de cualquiera de los tipos de resinas anteriores por reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno o se obtienen alternativamente haciendo reaccionar primero ácido maleico con dicitopentadieno, seguido por la fabricación de resina como se mostró anteriormente.

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. De acuerdo con esto, las resinas de poliéster insaturadas usadas en la presente invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes al sistema de la resina o puede reaccionar con él durante la etapa de curado. Los disolventes reactivos se prefieren en particular. Ejemplos de disolventes reactivos adecuados son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Las resinas de poliéster insaturadas como se usan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de dichas resinas, pero preferiblemente se eligen del grupo de resinas-DCPD, resinas isoftálicas y resinas orto-ftálicas. Ejemplos más detallados de resinas que pertenecen a dichos grupos de resinas se han mostrado en la parte anterior de la memoria descriptiva.

La composición de resina según la presente invención en general contiene menos de 5% en peso de agua.

La composición de resina según la invención presenta preferiblemente un contenido de ácido libre en el intervalo de desde 0,001 - 300 mg de KOH/g de composición resina. Como se usa en la presente memoria, el contenido de ácido libre de la composición de resina se determina por titulación según ISO 2114-2000. Preferiblemente, el peso molecular de la resina de poliéster insaturada está en el intervalo de desde 500 a 200,000 g/mol. Como se usa en la presente memoria, el peso molecular de la resina se determina usando cromatografía de permeación en gel según ISO 13885-1.

Según la invención, el compuesto de manganeso presente en la composición de resina es una sal o complejo de manganeso<sup>2+</sup> o una sal o complejo de manganeso<sup>3+</sup>. Más preferiblemente, el compuesto de manganeso es una sal de manganeso<sup>2+</sup> o sal de manganeso<sup>3+</sup>. La sal de manganeso<sup>2+</sup> es preferiblemente una sal de manganeso<sup>2+</sup> orgánica.

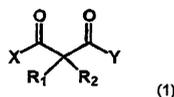
La sal de manganeso<sup>3+</sup> es preferiblemente una sal de manganeso<sup>3+</sup> orgánica. La sal de manganeso<sup>2+</sup> orgánica o la sal de manganeso<sup>3+</sup> orgánica es preferiblemente un carboxilato de manganeso o un acetoacetato de manganeso. Será evidente que, en vez de un solo compuesto de manganeso también se puede usar una mezcla de compuestos de manganeso.

El compuesto de manganeso está presente en la composición de resina según la invención en una cantidad de al menos 0,01 mmoles de manganeso por kg de sistema de resina primaria, preferiblemente en una cantidad de al

menos 0,03 mmoles de manganeso por kg de sistema de resina primaria. El límite superior del contenido en manganeso no es muy crítico, aunque por razones de eficacia de coste por supuesto no se aplicarán concentraciones extremadamente altas. En general la concentración del compuesto de manganeso en el sistema de resina primaria será menor que 30 mmoles de manganeso por kg de sistema de resina primaria.

- 5 Para el entendimiento de la invención y para la valoración apropiada de las cantidades de compuesto de manganeso que tiene que haber presentes en la composición de resina, se entiende que el término "sistema de resina primaria" como se usa en la presente memoria significa el peso total de la resina, pero excluyendo cualquier carga como se puede usar cuando se aplica el sistema de resinas para sus usos deseados. El sistema de resina primaria por lo tanto consiste en la resina de poliéster insaturada, cualquier aditivo presente en el mismo (salvo para el componente de peróxido que se tiene que añadir poco antes del curado) soluble en la resina, tales como aceleradores, activadores, inhibidores, agentes de bajo perfil, colorantes (tintes), agentes tixotrópicos, agentes de liberación etc., así como estireno y/u otros disolventes como puede estar presente normalmente en la presente memoria. La cantidad de aditivos solubles en la resina normalmente puede ser como de 1 a 25% en peso del sistema de resina primaria; la cantidad de estireno y/u otro disolvente puede ser tan grande como hasta 50% en peso del sistema de resina primaria. El sistema de resina primaria, sin embargo, no incluye explícitamente los compuestos que no son solubles en el mismo, tales como cargas (por ej., fibras de vidrio o de carbono), talco, arcilla, pigmentos sólidos (tal como, por ejemplo, dióxido de titanio (blanco de titanio)), retardantes de llama, por ej., hidratos de óxido de aluminio, etc.

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



- 20 según lo cual:

X, Y = H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo, arilalquilo, parte de una cadena polimérica, OR<sup>3</sup>, NR<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> cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H) o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que puede contener cada uno opcionalmente uno o más hetero-átomos (por ej., átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes; un anillo puede estar presente 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 polimérica, pueden estar unidos a una cadena polimérica o pueden contener un grupo polimerizable. Preferiblemente, X y/o Y son/es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y/o arilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. Más preferiblemente, X y/o Y son/es un grupo metilo. Preferiblemente, el 1,3-dioxocompuesto es acetilacetona. El 1,3-dioxocompuesto puede ser un polímero o es polimerizable.

- 30 Preferiblemente, la cantidad del 1,3-dioxocompuesto es de 0,05 a 5% en peso, calculado sobre el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad del 1,3-dioxocompuesto es de 0,5 a 2% en peso.

- 35 La base presente en la composición de resina según la presente invención es una base orgánica con pK<sub>a</sub> ≥ 10 o la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. Preferiblemente, la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. La base orgánica con pK<sub>a</sub> ≥ 10 es preferiblemente un compuesto que contiene nitrógeno, preferiblemente una amina, más preferiblemente una amina terciaria. El compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo es un óxido, hidróxido, carboxilato, carbonato o hidrocaborato. Preferiblemente, el metal alcalino no es litio y el metal alcalino-térreo no es magnesio en vista de la baja solubilidad de compuestos de litio y magnesio en la composición de resina. Lo más 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>8</sub>-C<sub>20</sub>. En una realización preferida de la presente invención, el carboxilato de potasio C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> se forma in-situ por adición de hidróxido de potasio a la composición de resina.

Preferiblemente, la cantidad de la base es de 0,001 a 2.000 mmol/kg de sistema de resina primaria. Más preferiblemente, la cantidad de la base es de 3 a 150 mmol/kg de sistema de resina primaria.

- 45 En la composición de resina según la presente invención, la relación molar entre el manganeso y la funcionalidad básica de la base es preferiblemente de 3:1 a 1:1.500, preferiblemente 1:5 a 1:60. La relación molar entre el dioxocompuesto y la funcionalidad básica de la base es preferiblemente de 13:1 a 1:3. La relación molar entre el manganeso y el dioxocompuesto es preferiblemente de 2:1 a 1:5.000, preferiblemente 1:3 a 1:400.

- 50 Todas estas resinas se pueden curar por medio de curado de peróxido. Los peróxidos usados para la iniciación pueden ser cualquier peróxido conocido para el experto por ser usado en el curado de resinas de poliéster insaturadas. Dichos peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, sólidos o líquidos; también se puede aplicar peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxicarbonatos (de la fórmula -OC(O)O-), peroxiésteres (de la fórmula -C(O)OO-), diacilperóxidos (de la fórmula -C(O)OOC(O)-), dialquilperóxidos (de la fórmula -OO-), etc. Los peróxidos también pueden ser oligómeros o polímeros por naturaleza. Una serie

extensiva de ejemplos de peróxidos adecuados se puede encontrar, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El experto puede obtener fácilmente información acerca de los peróxidos y las precauciones que se tienen que tener en cuenta en la manipulación de los peróxidos en las instrucciones como se proporcionan por los productores de peróxido.

5 Preferiblemente, el peróxido se elige del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciarios (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formados por el grupo de peróxidos de cetona (percetonas, siendo un producto de adición de peróxido de hidrógeno y una cetona, tal como, por ejemplo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona y peróxido de acetilacetona),  
 10 peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres t-butílicos, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluyendo (di)peroxiésteres),- peréteres (tales como, por ejemplo, peroxidietil éter). Con frecuencia los peróxidos orgánicos usados como agente de curado son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir, peroxicompuestos que tienen átomos de carbono terciarios directamente unidos a un -OO-acilo o grupo -OOH. Claramente también se pueden usar mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos  
 15 en el contexto de la presente invención. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mixtos, es decir peróxidos que contienen dos cualesquiera de diferentes restos que soportan peroxígeno en una molécula). En el caso de que se use un peróxido sólido para el curado, el peróxido es preferiblemente peróxido de benzoílo (BPO).

Lo más preferiblemente, sin embargo, el peróxido es un hidroperóxido líquido. El hidroperóxido líquido, por supuesto, también puede ser una mezcla de hidroperóxidos. La manipulación de hidroperóxidos líquidos cuando se curan las  
 20 resinas para su uso final es generalmente más fácil: presentan mejores propiedades de mezcla y se disuelven más rápidamente en la resina que se tiene que curar.

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

25 En una realización preferida de la invención, la composición de resina según la invención también contiene uno o más diluyentes reactivos, preferiblemente en una cantidad mayor que 5% en peso.

Dichos diluyentes reactivos son especialmente relevantes para reducir la viscosidad de la resina para mejorar las propiedades de manipulación de la resina, en particular para que se usen en técnicas como inyección a vacío, etc. Sin embargo, la cantidad de dicho diluyente reactivo en la composición de resina según la invención no es crítico.  
 30 Preferiblemente, el diluyente reactivo es un metacrilato y/o estireno.

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

Más preferiblemente, las composiciones de resina según la invención contienen uno o más inhibidores de radicales, preferiblemente elegidos del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables como compuestos a base de galvinoxilo y N-oxilo, catecoles y/o fenotiazinas.  
 35

La cantidad de inhibidor de radicales como se usa en el contexto de la presente invención, puede, sin embargo, variar dentro de intervalos bastante amplios y pueden ser elegidos como una primera indicación del tiempo de gelificación cuando se desee conseguir. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor fenólico es de aproximadamente 0,001 a 35 mmoles por kg de sistema de resina primaria y más preferiblemente asciende a más de 0,01, lo más preferiblemente más de 0,1 mmoles por kg de sistema de resina primaria. El experto puede evaluar bastante fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a buenos resultados según la invención.  
 40

Los ejemplos adecuados de inhibidores de radicales 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'-metilenodi-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, naptquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (un compuesto también referido como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (un compuesto también referido como TEMPO), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto también referido 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.  
 50

Ventajosamente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina según la invención está en el intervalo de desde 0,0001 a 10% en peso, calculado sobre el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor en la composición de resina está en el intervalo de desde 0,001 a 1% en peso.  
 55

La composición de resina de la invención está esencialmente exenta de cobalto. Esencialmente exenta de cobalto significa que la concentración de cobalto es menor que 0,01 mmoles de Co por kg de sistema de resina primaria, preferiblemente menor que 0,001 mmoles de Co por kg de sistema de resina primaria. Lo más preferiblemente la composición de resina está exenta de cobalto.

5 La composición de resina de poliéster insaturada según la presente invención se puede aplicar en todas las aplicaciones ya que son normales para tales tipos de resinas. En particular se pueden usar convenientemente en aplicaciones de moldes cerrados, pero también se pueden aplicar en aplicaciones de moldes abiertos. Para aplicaciones en moldes cerrados es especialmente importante que el fabricante de los productos de moldes cerrados se puedan usar de manera fiable la tendencia de la desviación favorable del tiempo de gelificación (es decir, reducido) de las composiciones de resina según la invención. Los segmentos de los extremos donde se pueden aplicar las composiciones de resina de poliéster insaturadas según la presente invención también son aplicaciones marinas, anclaje químico, cubierta, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, revestimiento de suelos, aspas de molino, etc. Es decir, las composiciones de resina según la invención se pueden usar en todos los usos conocidos de resinas de poliéster insaturadas.

10 15 La presente invención además también se refiere a todos esos objetos o partes estructurales ya que se obtienen cuando se curan las composiciones de resina de poliéster insaturadas según la invención con un peróxido. Estos objetos y partes estructurales presentan excelentes propiedades mecánicas.

La presente invención además también se refiere a un procedimiento para curar mediante radicales una composición de resina según la invención por adición de un peróxido a la composición de resina y efectuando el curado en ausencia de cobalto. Se ha encontrado sorprendentemente que la combinación del compuesto de manganeso, el 1,3-dioxocompuesto y la base acelera el curado de manera radicalica del poliéster insaturado con el peróxido. Preferiblemente, el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de desde -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de desde -20 a +100°C y lo más preferiblemente en el intervalo de desde -10 a +60°C (denominado curado en frío). En una realización preferida el curado se efectúa esencialmente sin cobalto.

20 25 La invención se demuestra ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos son de apoyo del alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no está restringida a las realizaciones específicas como se muestra en los ejemplos.

#### Parte experimental

30 Las resinas usadas para curado son productos comercialmente disponibles de DSM Composite Resins B. V., Schaffhausen, Suiza (a menos que se indique de otro modo) y además a las mismas también se preparó una resina - de ahora en adelante referida como Resina A - específicamente preparada en nombre de los autores para ser usada en los ensayos.

#### Preparación de resina A

35 40 Se cargaron 184,8 g de propilenglicol (PG), 135,8 g de dietilenglicol (DEG), 216,1 g de anhídrido ftálico (PAN), 172,8 g de anhídrido maleico (MAN) y 0,075 g de 2-t-butilhidroquinona en un recipiente provisto de un condensador de reflujo, un dispositivo de medición de la temperatura y entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos normales a 205°C. A 205°C la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el contenido de ácido libre alcanzó un valor por debajo de 16 mg de KOH/g de resina y la viscosidad de tipo falling ball a 100°C estuvo por debajo de 50 dPa.s. Después se alivió el vacío con gas inerte y se dejó enfriar la mezcla a 130°C y después se transfirió la resina UP sólida así obtenida a una mezcla de 355 g de estireno y 0,07 g de mono-t-butil-hidroquinona y se disolvió a una temperatura por debajo de 80°C. La viscosidad de la resina final alcanzada a 23°C fue 640 mPa.s, y el contenido en Materia No Volátil fue 64,5% en peso.

#### Seguimiento de curado

45 50 En la mayoría de los Ejemplos y Ejemplos comparativos presentados de ahora en adelante se menciona, que se siguió el curado por medio de equipo clásico de tiempo de gelificación. Esto se desea que signifique que tanto el tiempo de gelificación ( $T_{gel}$  o  $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$ ) como el tiempo máximo ( $T_{máx}$  o  $T_{25 \rightarrow máx}$ ) se determinaron por mediciones exotérmicas según el método de DIN 16945 cuando se cura la resina con los peróxidos como se indica en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. El equipo usado por lo tanto fue un cronómetro de gelificación Soform, con un paquete de programa informático Peakpro y soporte físico de National Instruments; el baño de agua y el termostato usados fueron respectivamente Haake W26 y Haake DL30.

Para algunos de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos también se calculó la desviación del tiempo de gelificación (Dtg). Esto se hizo sobre la base de los tiempos de gelificación determinados a diferentes fechas de curado según la fórmula 1:

$$Dtg = (T_{25 \rightarrow 35^\circ C} \text{ en y-días} - T_{25 \rightarrow 35^\circ C} \text{ después de mezcla}) / T_{25 \rightarrow 35^\circ C} \text{ después de mezcla} \times 100\% \quad (\text{fórmula 1})$$

indicando "y" el número de días después de la mezcla.

Ejemplos 1a y 1b y Experimentos Comparativos A-F

Ejemplo 1a

- 5 A una mezcla de 450 g de resinas A y 50 g de estireno se añadieron 0,0633 g (0,5 mmoles de Mn/ kg de resina primaria)  $Mn(acac)_2$ . Esta mezcla se dividió en 4 porciones de 100 g cada una, que se curaron a 25°C usando acetilacetona como 1,3-dioxocompuesto, trietilamina como base y 3% (relativo a sistema de resina primaria) Butanox M-50 (una disolución de peróxido MEK, comercialmente disponible en Akzo Nobel Chemicals Inc.) como peróxido. El curado se siguió con el equipo de tiempo de gelificación.

Ejemplo 1b

- 10 De manera simultánea también se preparó una mezcla de 450 g de resina A, 50 g de estireno y 0,2289 (0,5 mmoles de Mn/ kg de resina primaria) de una disolución de etilhexanoato de Mn (6% de metal Mn) y se dividió en 4 porciones de 100 g cada una, que se curaron usando acetilacetona como 1,3-dioxocompuesto, trietilamina como base y 3% (relativo a sistema de resina primaria) Butanox M-50 como peróxido. Se siguió el curado con el equipo de tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Tabla 1

	Compuesto de Mn	1,3-dioxocompuesto (%)	Base (%)	tiempo de gelificación (min)
Ejemplo 1a	$Mn(acac)_2$	1	1	8,8
Ejemplo 1b	etilhexanoato de Mn	1	1	3,6
Exp. Comp. A	$Mn(acac)_2$	0	0	>60
Exp. Comp. B	$Mn(acac)_2$	1	0	>60
Exp. Comp. C	$Mn(acac)_2$	0	1	>60
Exp. Comp. D	Etilhexanoato de Mn	0	0	>60
Exp. Comp. E	Etilhexanoato de Mn	1	0	>60
Exp. Comp. F	Etilhexanoato de Mn	0	1	>60

Estos ejemplos y los experimentos comparativos demuestran claramente que un curado eficaz según la invención sólo tiene lugar cuando están presentes tanto una base como un 1,3-dioxocompuesto.

Ejemplos 2a-g

- 20 Se prepararon diversas formulaciones usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de acetilacetona y 0,0915 g (1 mmol de Mn /kg de resina primaria) de disolución de etilhexanoato de Mn. A estas formulaciones se añadieron 1,6 mmoles de diferentes bases. Se agitaron las formulaciones durante 5 min después de lo cual se siguió el curado usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) Butanox M-50 en el cronómetro de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

25 Tabla 2

Ejemplo	Base*	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	temp máx (°C)
2a	octanoato de K	3	7	198
2b	neodecanoato de Li	20	36	162

2c	KOH	15	23	187
2d	LiOH	19	37	155
2e	(Bu) <sub>4</sub> NOH	24	35	178
2f	dimetiletanolamina	13	23	182
2g	Diazabicycloundeceno (DBU)	12	20	189

\* Octanoato de K empleado como disolución en polietilenglicol; neodecanoato de Li como disolución en bebidas espirituosas; KOH, LiOH y (Bu)<sub>4</sub>NOH como disoluciones acuosas.

Estos resultados indican que se pueden usar bases tanto orgánicas como inorgánicas. Por otra parte estos resultados indican que el curado se puede afinar con la selección de base.

#### Ejemplos 3a-l

- 5 Se prepararon varias formulaciones usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de disolución de octanoato de K en PEG (polietilenglicol) y 0,0915 g (1 mmol de Mn /kg de resina primaria) de disolución de etilhexanoato de Mn. A estas formulaciones se añadió 1% de diferentes 1,3-dioxocompuestos. Las formulaciones se agitaron durante 5 min después de lo cual se siguió el curado usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de Butanox M-50 en el cronómetro de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 3.

10 Tabla 3

Ejemplo	1,3-dioxo	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	Temp máx (°C)
3a	Acetilacetona	3,2	7,4	196
3b	Acetoacetato de etilo	76	86	175
3c	Metacrilato de etilacetoacetoxi	121	132	177
3d	fenil-1,3-butanodiona	6,5	12,3	193
3e	1,3-difenilpropanodiona	23	29	187
3f	malonato de dimetilo	73	83	178
3g	N,N-dietilacetoacetamina	110	120	177
3h	2-acetil-1,3-indanodiona	16	23	187
3i	triacetilmetano	25	30	195

Estos resultados indican que el curado se puede afinar usando diferentes 1,3-dioxocompuestos. Por otra parte, estos resultados indican que los 1,3-dioxocompuestos con grupos ceto son relativamente activos de las que las 1,3-dicetonas son los 1,3-dioxocompuestos más activos.

#### 15 Ejemplos 4a-j y Experimento Comparativo G

Se prepararon varias formulaciones usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de disolución de octanoato de K en PEG y 1% de acetilacetona y diversas cantidades de disolución de etilhexanoato de Mn. Las formulaciones se agitaron durante 5 min después de lo cual se siguió el curado usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de Butanox M-50 en el cronómetro de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 4.

20 Tabla 4

	Mn (mmol/kg de resina primaria)	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	Temp máx (°C)
Comp. Exp G	0		865	28

Ejemplo 4a	0,02	11,1	38,5	54
Ejemplo 4b	0,03	9,7	42,1	99
Ejemplo 4c	0,07	6,8	25,1	143
Ejemplo 4d	0,17	4,5	14,2	181
Ejemplo 4e	0,33	4,2	11	190
Ejemplo 4f	0,5	3,5	8,6	195
Ejemplo 4g	1	3,2	7,4	195
Ejemplo 4h	1,67	3,4	6,9	199
Ejemplo 4i	3,33	3,1	5,9	202
Ejemplo 4j	6,67	6	8,3	203

Los resultados indican que para un buen curado que da como resultado una temperatura máxima > 100°C la cantidad de metal Mn debería estar por encima de 0,03 mmol/kg de resina.

#### Ejemplos 5a-m

Se prepararon varias formulaciones usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,5 g de disolución de octanoato de K en PEG, diversas cantidades de acetilacetona y 0,0458 g de disolución de etilhexanoato de Mn (0,5 mmol de Mn /kg de resina primaria). Las formulaciones se agitaron durante 5 min después de lo cual se siguió el curado usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de Butanox M-50 en el cronómetro de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 5.

5

Tabla 5

Ejemplo	% acetilacetona	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	temp máx (°C)
5a	0,1	41,2	57,3	154
5b	0,2	29,4	43,8	166
5c	0,3	24,9	38,1	169
5d	0,4	21,5	30,8	184
5e	0,5	19,6	28,7	184
5f	0,6	17,9	26,9	184
5g	0,7	16	25	183
5h	0,8	15	23,8	185
5i	0,9	14,7	23,4	185
5j	1	7,6	15,1	187
5k	2	6,5	13	189
5l	5	5,8	11,1	188
5m	10	6	11,2	175

Estos resultados indican que el perfil de curado se puede afinar usando diversas cantidades de 1,3-dioxocompuestos.

#### 10 Ejemplos 6a-h

Se prepararon varias formulaciones usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, cantidades variables de disolución de octanoato de K en PEG, 1% de acetilacetona y 0,09 g de disolución de etilhexanoato de Mn (1 mmol de Mn /kg de resina primaria). Las formulaciones se agitaron durante 5 min después de que se siguiera el curado usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de Butanox M-50 en el cronómetro de gelificación. Los resultados se muestran

en la tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo	% disolución oct K	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	temp máx (°C)
6a	0,05	15,9	25,9	177
6b	0,1	14,8	24,5	179
6c	0,2	9,4	16,8	184
6d	0,5	5,9	11,6	194
6e	1	3,3	7,7	196
6f	1,5	2,2	6	197
6g	2	1,6	5,2	197
6h	5	1	3,8	195

Estos resultados indican que el perfil de curado se puede afinar usando diversas cantidades de base.

Ejemplos 7a-g

- 5 Se preparó una formulación usando 450 g de resina A, 50g de estireno, 2,5 g de acetilacetona, 1 g de disolución de octanoato de K y 0,229 g de disolución de etilhexanoato de Mn. Esta formulación se dividió en porciones de 50 g, de los que se siguió el curado en el cronómetro de gelificación usando diversas cantidades de peróxido. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo	% Butanox M50 (relativo a sistema de resina primaria)	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	temp máx (°C)
7a	0,25	181	214	118
7b	0,5	74	94	147
7c	1	41	57	154
7d	1,5	29	44	166
7e	2	25	38	169
7f	2,5	21	33	174
7g	3	19	31	175

10

Estos resultados indican que incluso con bajas cantidades de peróxido puede tener lugar un curado eficaz. Además estos resultados indican que el perfil de curado se puede afinar usando diversas cantidades de peróxido.

Ejemplos 8a-c

- 15 Se preparó una formulación usando 450 g de resina A, 50 g de estireno, 5 g de acetilacetona, 5 g de disolución de octanoato de K y 0,45 g de disolución de etilhexanoato de Mn. Esta formulación se dividió en porciones de 50 g, de lo que se siguió el curado en el cronómetro de gelificación usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de diversos peróxidos (todos están comercialmente disponibles en Akzo Nobel Chemicals Inc). Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo		T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	temp máx (°C)
8a	Butanox M-50	5,9	11,6	189

## ES 2 452 723 T3

8b	Trigonox 44B	11,6	58,7	84
8c	Cyclonox LE50	4,8	10	183

Estos resultados indican que se pueden emplear múltiples peróxidos. Por otra parte, indican que el curado se puede ajustar usando diferentes peróxidos.

### Ejemplos 9a-e

- 5 Las formulaciones basadas en diversas resinas comerciales (de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza) se prepararon usando 90 g de resina, 10 g de estireno, 0,09 g de disolución de etilhexanoato de Mn, 0,5 g de disolución de octanoato de K, 0,5 g de acetilacetona y 0,016 g de t butil catecol. Se siguió el curado en el cronómetro de gelificación usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de Butanox M-50 y los resultados se muestran en la tabla 9.

### 10 Tabla 9

Ej.		T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>máx</sub> (min)	temp máx (°C)
9a	Palatal P 4-01	132,7	159	126
9b	Palatal P 5-01	41,6	58,1	150
9c	Palatal P 6-01	28,4	40,3	185
9d	Palatal P 69-02	33,7	43,8	179
9 <sup>e</sup>	Synolite 8388-N-1	39,6	51,7	140

Estos resultados indican que las diversas resinas de poliéster insaturadas incluyendo resinas DCPD se pueden curar según la invención. Por otra parte, estos resultados indican que los inhibidores de radicales puede ser usados en asociación con el sistema de curado según la invención.

### 15 Ejemplos 10

La formulación del ejemplo 9b se preparó en una cantidad de 200 g y se dividió en 2 porciones de 100 g. Se curó la primera porción inmediatamente después de preparación usando 3% (relativo a sistema de resina primaria) de Butanox M-50 que da como resultado un tiempo de gelificación de 132 min. La segunda porción se curó usando 3% (relativo a sistema de resina primaria).

- 20 Butanox M-50 después de 6 meses y el tiempo de gelificación fue 126 min. La desviación del tiempo de gelificación de esta formulación fue -5%.

Para ejemplo de comparación 10 se repitió con 0,4 g de nafenato de cobalto (10% en bebidas espirituosas) en vez de etilhexanoato de Mn, octanoato de K y acetilacetona. Este experimento dio como resultado una desviación del tiempo de gelificación de 201% después de 6 meses.

- 25 Este resultado indica que las formulaciones con una tendencia de la desviación de tiempo de gelificación baja se puede obtener.

### Ejemplos 11a-b

- 30 Se prepararon objetos curados (moldeados) moldeando 500 g de una composición de resina entre placas de vidrio de borosilicato que se preparó con un borde en forma de U EPDM de 4 mm. La composición de resina contiene 500 g de resina A, 2,5 g acetilacetona, 2,5 g de disolución de 2-etilhexanoato de potasio (10% de K en etanol, comercialmente disponible en Heybroek B. V., the Netherlands) y diversas cantidades de Nuodex Mn 10 (10% Mn, comercialmente disponible en Elementis). El curado se realizó con 2% (relativo a sistema de resina primaria) Butanox M50. Después de liberar los moldeados se post-curaron durante 24 h a 60°C y 24 h a 80°C. Los resultados se muestran en la tabla 10. Propiedades mecánicas del objetos curados se determinaron según ISO 527-2. Se midió la Temperatura de Distorsión del Calor (HDT) según la norma ISO 75-Ae. La dureza de Barcol se midió según DIN EN 59. Se midió el contenido en estireno residual por cromatografía de gases usando GC-FID (Cromatografía de gases con un Detector de Ionización de Llama), usando butilbenceno como un patrón interno, después de extracción de los objetos curados en diclorometano durante 48 h.

Tabla 10

Ejemplo	Mn (g)	HDT (°C)	Tracción (MPa)	E-mod (Gpa)	Elongación a la rotura (%)	estireno que queda (%)	dureza Barcol
11a	1,5	73	58	3,6	1,8	<0,1	44
11b	0,15	71	77	3,7	3,1	<0,1	45

Estos resultados indican claramente que las resinas curadas según la invención son adecuadas para uso en aplicaciones de construcción.

Ejemplos 12a-d y Experimentos Comparativos H-I

- 5 Se prepararon objetos curados (moldeados) por moldeo de 500 g de la composición de resina iniciada (véase la tabla a continuación en que todas las cantidades son en gramo) entre placas de vidrio de borosilicato que se separaron con un borde en forma de U EPDM de 4 mm. Después de 24 h a 20°C se postcuró el moldeo durante 16 horas a 40°C. Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según ISO 527-2. La
- 10 Temperatura de Distorsión por Calor (HDT) se midió según ISO 75-Ae. Se midieron los contenidos de estireno residual y benzaldehído por cromatografía de gases usando GC-FID (Cromatografía de gases con un Detector de Ionización de Llama), usando butilbenceno como un patrón interno, después de extracción de los objetos curados en diclorometano durante 48 h.

Tabla 11

	12a	12b	Comp. Ej. H	12c	12d	Comp. Ej. I
Resina	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Synolite 8388-N-1	Synolite 8388-N-1	Synolite 8388-N-1
Codisolución (10% de Co-2- etilhexanoato; comercialmente disponible en Elementis)			0,27			0,27
Nuodex Mn-10 (10% Mn, comercialmente disponible en Elementis)	0,83	1,48		0,79	1,53	
acetilacetona	4,99	5,11		5,1	5,0	
K disolución (10% K)	5	5,01		5,1	5,02	
Butanox M50	10	10	10	10	10	10
HDT (°C)	54,6	54,5	53,5	66,6	68	62
Res. Trac. MPa	60	60	70	49	43	63
mod E MPa	3.755	3.666	4.077	3.805	3.585	3.645
Elongación a la rotura (%)	1,8	1,9	2,0	1,4	1,2	2,1

## ES 2 452 723 T3

Estireno residual (%)	<0,01	<0,01	1,2	<0,01	<0,01	1,75
Benzaldehído residual (%)	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	0,07

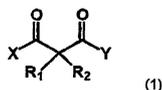
Estos resultados indican claramente qué moldeados se pueden preparar con propiedades mecánicas comparables o incluso mejores y sorprendentemente cantidades de estireno restante y benzaldehído restante sorprendentemente muy bajas, es decir, por debajo del límite de detección. Esto es muy ventajoso en vista de disminuir las emisiones de estos compuestos al entorno.

## REIVINDICACIONES

5 1. Composición de resina de poliéster insaturada que comprende una resina de poliéster insaturada, un compuesto de manganeso, un 1,3-dioxocompuesto y una base, en la que el compuesto de manganeso es una sal o complejo de manganeso<sup>2+</sup> o manganeso<sup>3+</sup>, el compuesto de manganeso está presente en una cantidad de al menos 0,01 mmoles de manganeso por kg de sistema de resina primaria, la base es una base orgánica con  $pK_a \geq 10$  o la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, según lo cual el compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo es un óxido, hidróxido, carboxilato, carbonato o hidrocabonato, la relación molar entre el 1,3-dioxocompuesto y la funcionalidad básica de la base es de 170:1 a 1:30, la concentración de cobalto en la composición de resina es menor que 0,01 mmol Co por kg sistema de resina primaria y siendo curable la composición de resina con un peróxido, según lo cual el sistema de resina primaria consiste en la resina de poliéster insaturada, cualquier aditivo presente en la misma, salvo el componente de peróxido, soluble en la resina, y estireno y/u otros disolventes presentes en la misma.

15 2. Composición de resina según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto de manganeso es un carboxilato de manganeso o un acetoacetato de manganeso.

3. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizada por que el 1,3-dioxocompuesto es un compuesto con la fórmula siguiente:



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

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H), o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que puede contener cada uno opcionalmente uno o más hetero-átomos (por ej., átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes;

un anillo puede estar presente 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>;

25 R<sup>3</sup> y/o R<sup>4</sup> pueden ser parte de una cadena polimérica, pueden estar unidos a una cadena polimérica o pueden contener un grupo polimerizable.

4. Composición de resina según la reivindicación 3, caracterizada por que X y/o Y son/es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y/o arilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

5. Composición de resina según la reivindicación 3, caracterizada por que X y/o Y es un grupo metilo.

6. Composición de resina según la reivindicación 5, caracterizada por que el 1,3-dioxocompuesto es acetilacetona.

30 7. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizada por que la cantidad del 1,3-dioxocompuesto es de 0,05 a 5% en peso, calculado sobre el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resinas.

8. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada por que la base orgánica con  $pK_a \geq 10$  es un compuesto que contiene nitrógeno.

35 9. Composición de resina según la reivindicación 8, caracterizada por que el compuesto que contiene nitrógeno es una amina, preferiblemente una amina terciaria.

10. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada por que la base es un compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, preferiblemente un compuesto de potasio.

40 11. Objetos curados y partes estructurales obtenidas de una composición de resinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 por curado con un peróxido.

12. Procedimiento para curar de manera radicalica una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por que se añade un peróxido a la composición de resina y el curado se efectúa en ausencia de cobalto.

45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el peróxido es seleccionado del grupo de hidroperóxidos, peréteres y percetonas y preferiblemente es peróxido de metiletilcetona.