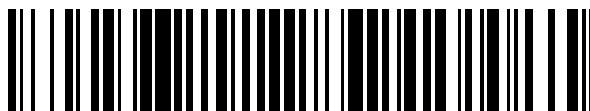


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 093**

51 Int. Cl.:

C08L 67/06 (2006.01)
C08L 63/10 (2006.01)
C08K 5/32 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C08F 299/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2011 E 11704759 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2534185**

54 Título: **Sistema de resina multicomponente**

30 Prioridad:

11.02.2010 EP 10153326
11.02.2010 EP 10153324
11.02.2010 EP 10153330

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2014

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

BOER DEN, ARIE;
JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS y
RAIMANN, DANIEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 453 093 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

Sistema de resina multicomponente

5 La presente invención se refiere a un sistema de resina multicomponente que comprende (a) un compuesto capaz de sufrir una polimerización en los radicales, (b) un compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y (d) una amina alifática primaria y/o secundaria, sistema de resina que puede ser curado con un peróxido, y el curado es acelerado con un compuesto de metal de transición (c). Tras el curado, se puede obtener una red de resina curada híbrida. El curado híbrido se refiere al curado efectuado por al menos dos
10 mecanismos de reacción diferentes.

Un sistema de resina multicomponente de este tipo se utiliza para obtener una Red Polímera Interpenetrante (IPN – siglas en inglés). Tal como se utiliza en esta memoria, una Red Polímera Interpenetrante es una composición de al menos dos redes polímeras químicamente distintas que están al menos parcialmente entrelazadas a escala molecular y que, opcionalmente, están unidas covalentemente una con otra. Aparte de IPNs verdaderas en las que no existe unión covalente alguna entre las redes polímeras, también se pueden formar semi-IPNs. En una semi-IPN, las dos redes están enlazadas covalentemente a través de un componente de enlace que puede reaccionar con la amina así como puede sufrir una polimerización en los radicales. En el caso en que esté presente una unión covalente entre las redes polímeras, a la IPN se la alude como una semi-IPN. En una IPN, cada una de las redes
15 puede conservar sus propiedades individuales. Como resultado, puede conseguirse una mejora en las propiedades, dado que en una IPN se combinan las propiedades individuales de al menos dos redes.

En el artículo "Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy", K. Dean, W.D. Cook, M.D. Zipper, P. Burchill, Polymer 42 (2001), 1345-1359, se describe que una red polímera termoendurecible se forma mediante copolimerización en los radicales de una resina de éster vinílico (que es un compuesto susceptible de sufrir una copolimerización en los radicales) disuelta en estireno con un iniciador de los radicales tal como un peróxido. La otra red polímera termoendurecible se forma mediante copolimerización de crecimiento escalonado de un compuesto epoxi con una amina. La amina primaria reacciona inicialmente con el grupo epoxi, seguido de la reacción de la amina secundaria. Se describe también que cuando se utilizaron hidropéroxido de cumeno, peróxido de benzoilo o peróxido de metil-etil-cetona, con o sin octoato de cobalto, en calidad de los sistemas iniciadores de los radicales, se produce un agotamiento prematuro del sistema iniciador. Esto último es desventajoso para el curado de los radicales. Además de ello, el curado se efectúa a elevadas temperaturas de al menos 75°C.

35 La presente invención se refiere a sistemas de resina termoendurecible multicomponente. Las resinas termoendurecibles se utilizan generalmente para producir un material compuesto para obtener un objeto estructurado. Tal como se quiere dar a entender en esta memoria, objetos estructurales se consideran que tienen un grosor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas (dependiendo de la aplicación final del objeto estructural).

40 Una de las aplicaciones estructurales de mayor demanda es la aplicación del anclaje químico, dado que en esta aplicación deben ser muy buenas la resistencia mecánica de la resina curada, la adherencia de la resina curada al hormigón y la adherencia de la resina curada al acero. Anclaje químico se refiere a la fijación química de elementos de anclaje tales como tirantes, clavijas, pernos de anclaje, tornillos, varillas de anclaje en taladros en cualquier tipo de sustrato tal como, por ejemplo, hormigón, ladrillos, rocas naturales y artificiales. Un ensayo para evaluar la resistencia mecánica de la resina curada, la adherencia de la resina curada al hormigón y la adherencia de la resina curada al acero es la prueba de extracción. Un valor bajo de extracción representa una baja resistencia a la tracción, una baja adherencia al metal y/o al hormigón. En aplicaciones de anclaje químico, los valores de extracción son preferiblemente elevados bajo diferentes circunstancias, incluidas bajo condiciones rigurosas tales como circunstancias a baja temperatura (tiempo de invierno y/o altas latitudes), así como circunstancias de alta temperatura (tiempo de verano y/o bajas latitudes).

Además, se ha encontrado que es deficiente el comportamiento a baja temperatura (a la temperatura ambiente o inferior) de redes de resina curada híbrida, obtenidas tras la adición de una amina alifática y un peróxido tal como se utiliza en la referencia de Cook antes mencionada, a un sistema de resina híbrida que comprende (a) una resina curable en los radicales seleccionada del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas, y (b) una resina epóxido-funcional.

El objeto de la invención es mejorar el comportamiento a tal baja temperatura de redes de resina curada híbrida de este tipo.

Se ha encontrado que esto se puede conseguir debido a que el sistema de resina multicomponente comprende un compuesto de Cu, Mn y/o Fe.

- 5 Una ventaja adicional del sistema de resina de acuerdo con la invención es que se puede obtener un buen curado bajo varias condiciones, incluidas condiciones a baja temperatura (a una temperatura de 0°C o inferior) y condiciones a alta temperatura (mayor que la temperatura ambiente).

10 El documento WO2010/007148 describe el uso de un sistema que comprende un monómero polimerizable en los radicales, un formador de radicales, una resina epoxídica y una amina terciaria. En la parte descriptiva de la técnica anterior de esta publicación de patente se dice que aminas alifáticas, que se sabe que son capaces de endurecer resinas epoxídicas, no son aplicables a sistemas híbridos de (met)acrilatos y resinas epoxídicas, dado que las aminas alifáticas retardan la polimerización en los radicales de (met)acrilatos. A la vista de ello, esta publicación de patente enseña emplear una amina terciaria como catalizador para la reacción por adición hidroxilo-epoxi.

15 Segmentos extremos en los que los sistemas de resina de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar son un anclaje químico, pero los sistemas de resina también pueden utilizarse para obtener, por ejemplo, piezas de automóviles, barcos, techumbres, construcción, contenedores, revestimientos, tuberías, tanques, solados, aspas de molinos de viento.

20 La presente invención se refiere, por lo tanto, a un sistema de resina multicomponente que comprende un peróxido, (a) un compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas, (b) una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y (c) un compuesto de metal de transición y (d) una amina alifática primaria y/o secundaria, en donde el metal de transición del compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Cu, Mn, Fe y mezclas de los mismos.

25 Preferiblemente, el metal de transición del compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Cu, Mn y Fe. Más preferiblemente, el metal de transición del compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Cu, Mn y mezclas de los mismos.

30 El uso de la resina multicomponente de acuerdo con la invención requiere mezclar los compuestos (a), (b) y (c) junto con un endurecedor, en particular el compuesto (d) y el peróxido para obtener una red de resina curada híbrida. Tal como se utiliza en esta memoria, sistemas de resina multicomponente significa que los diferentes compuestos del sistema están presentes en al menos dos componentes separados en el espacio con el fin de evitar una polimerización prematura de los compuestos antes del uso del sistema de resina multicomponente para obtener la red de resina curada híbrida. El sistema de resina multicomponente de acuerdo con la invención comprende al menos dos componentes.

35 En una realización, el sistema de resina multicomponente comprende al menos tres componentes A, B y C, en que el componente A consiste en una composición de resina que comprende un compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas; una resina epóxido-funcional (b) como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y un compuesto de metal de transición (c); el componente B consiste en una composición que comprende un peróxido y el componente C consiste en una composición que comprende una amina alifática primaria y/o secundaria (d). En una realización preferida, el sistema de resina multicomponente es un sistema de tres componentes que consiste en los tres componentes A, B y C, en donde el componente A consiste en una composición de resina que comprende los compuestos (a), (b) y (c) según se describe antes; el componente B consiste en una composición que comprende un peróxido, y el componente C consiste en una composición que comprende una amina alifática primaria y/o secundaria (compuesto (d)). El uso del sistema de resina de tres componentes de acuerdo con la invención requiere mezclar los componentes A, B y C para obtener una red de resina curada híbrida. La mezclado de componentes A, B y C se puede hacer de diversas maneras. Un manera preferida consiste en mezclar primero el componente A con el componente C y luego añadir el componente B.

40 En otra realización, el sistema de resina multicomponente comprende al menos dos componentes A y B, en que el componente A consiste en una composición de resina que comprende un compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas, una resina epóxido-funcional como compuesto (b) capaz de reaccionar

con una amina alifática primaria y/o secundaria y un compuesto de metal de transición (c); y el componente B consiste en una composición que comprende un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria (d). En una realización preferida el sistema de resina multicomponente es un sistema de dos componentes que consiste en dos componentes A y B, en donde el componente A consiste en una composición de resina que comprende los compuestos (a), (b) y (c) según se describe antes, y el componente B consiste en una composición que comprende un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria (compuesto (d)). El uso del sistema de resina de dos componentes de acuerdo con la invención requiere la mezclado de los componentes A y B para obtener una red de resina curada híbrida.

El peróxido utilizado para el inicio de la copolimerización en los radicales puede ser cualquier peróxido conocido por la persona experta en la técnica para ser utilizado en el curado de resinas de poliéster insaturado y/o resinas de poliéster vinílico. Peróxidos de este tipo incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos; también se puede emplear peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, perésteres, monopercarbonatos, peracetatos, peranhídridos, hidroperóxidos y peréteres. La cantidad requerida de peróxido puede ser fácilmente determinada por una persona experta en la técnica, y la cantidad puede variar dentro de amplios intervalos, en general mayores que 0,0001% en peso y menores que 20% en peso, preferiblemente menores que 10% en peso y más preferiblemente menores que 5% en peso (en donde la cantidad de peróxido es con relación a la cantidad total de compuestos curables). El peróxido es preferiblemente un peréster y/o un monopercarbonato, dado que se puede mejorar adicionalmente el comportamiento a baja temperatura del sistema de resina curada híbrida. Más preferiblemente el peróxido es un peréster o un monopercarbonato. Incluso más preferiblemente, el peróxido es un peréster.

El sistema de resina comprende un compuesto de Cu, Mn y/o Fe, preferiblemente una sal o un complejo de Cu, Mn y/o Fe. El sistema de resina comprende preferiblemente un compuesto de Cu, Mn o Fe. El compuesto de Cu, Mn o Fe es preferiblemente un carboxilato de Cu, Mn o Fe, más preferiblemente un carboxilato C₁-C₃₀, e incluso más preferiblemente un carboxilato C₁-C₁₆. Preferiblemente, el sistema de resina comprende un compuesto de Cu y/o un compuesto de Mn como compuesto de metal de transición (c). Una persona experta será capaz de determinar una cantidad adecuada de compuesto de Cu, Mn y Fe. La cantidad de compuesto de Cu, Mn y Fe presente en el sistema de resina de acuerdo con la invención es preferiblemente tal que está presente al menos 0,0001 mmol de Cu, Mn y Fe por kg de compuestos curables, más preferiblemente al menos 0,0025 mmol de Cu, Mn y Fe por kg de compuestos curables, e incluso más preferiblemente al menos 0,025 mmol de Cu, Mn y Fe por kg de compuestos curables. El límite superior del contenido en Cu, Mn y Fe no es muy crítico, a pesar de que, por razones de rentabilidad, no se emplearán, naturalmente, concentraciones extremadamente elevadas. Generalmente, la concentración del Cu, Mn y Fe en el sistema de resina será menor que 50 mmol de Cu, Mn y Fe por kg de compuestos curables, preferiblemente menor que 20 mmol de Cu, Mn y Fe por kg de compuestos curables.

Preferiblemente, para curar el compuesto (b) se utiliza al menos una amina alifática primaria. Más preferiblemente, para curar el compuesto (b) se utiliza una amina alifática primaria, así como una amina alifática secundaria. Ejemplos de aminas alifáticas adecuadas son 1,2-diaminoetano; 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano; así como 2-metil-1,5-diaminopentano; 1,3-diaminopentano, 2,2,4-trimetil-1,6-diaminohexano; 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano; 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano; 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano; 1,3-bis(aminometil)ciclohexano; 1,2-diaminociclohexano y 1,3-bis(aminometil)benceno.

El compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales es una resina de poliéster insaturado, una resina de éster vinílico o una mezcla de las mismas. Tal como se utiliza en esta memoria, una resina de éster vinílico es un compuesto que contiene (met)acrilato, es decir un compuesto que comprende al menos un grupo (met)acrilato reactivo. Preferiblemente, el sistema de resina comprende una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales. Más preferiblemente, el sistema de resina comprende una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales. Incluso más preferiblemente, el compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales es una resina de éster vinílico.

La resina de poliéster insaturado o la resina de éster vinílico utilizada en el contexto de la presente invención puede ser cualquier resina de este tipo que es conocida por la persona experta en la técnica. Ejemplos de las mismas se pueden encontrar en un artículo de revisión de M. Malik *et al.* en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2 y 3), págs. 139-165 (2000). Los autores describen una clasificación de resinas de este tipo – sobre la base de su estructura – en cinco grupos:

(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.

- (2) Iso-resinas: éstas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles.
- (3) Fumaratos de bisfenol-A: éstos se basan en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.
- (4) Compuestos cloréndicos: son resinas preparadas a partir de anhídridos con contenido en cloro/bromo o fenoles.
- (5) Resinas de éster vinílico: éstas son resinas que se utilizan con la mayor frecuencia debido a su resistencia hidrolítica y excelentes propiedades mecánicas. Tienen sitios insaturados solamente en la posición terminal, por ejemplo, introducidos mediante reacción de resinas epoxídicas (p. ej. diglicidil-éter de bisfenol-A, compuestos epoxídicos del tipo fenol-novolaca o compuestos epoxídicos basados en tetrabromobisfenol-A) con ácido (met)acrílico. En lugar de ácido (met)acrílico también se puede utilizar (met)acrilamida.

Además de las resinas de éster vinílico según se describe en Malik et al., también se considera en esta memoria que la clase de resinas de uretano de éster vinílico (a las que se alude también como resinas de (met)acrilato de uretano) son resinas de éster vinílico. Una resina de éster vinílico preferida es un oligómero o polímero que contiene al menos un grupo extremo (met)acrilato funcional, también conocidas como resinas (met)acrilato-funcionales. Esto incluye también la clase de resinas de uretano de éster vinílico. Resinas de éster vinílico preferidas son resinas metacrilato-funcionales que incluyen resinas de metacrilato de uretano. Resinas metacrilato-funcionales preferidas son resinas obtenidas mediante la reacción de un oligómero o polímero epoxi con ácido metacrílico o metacrilamida, preferiblemente con ácido metacrílico.

El compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico M_n de al menos 200 Dalton, más preferiblemente de al menos 300 Dalton, e incluso más preferiblemente de al menos 500 Dalton. El compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de a lo sumo 10.000 Dalton, y más preferiblemente de a lo sumo 5000 Dalton. Tal como se utiliza en esta memoria, el peso molecular medio numérico (M_n) se determina en tetrahidrofurano utilizando GPC que emplea patrones de poliestireno.

El compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales tiene preferiblemente un índice de acidez lo más bajo posible con el fin de evitar la formación de sales del compuesto polimerizable en los radicales con la amina. El compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales tiene preferiblemente un índice de acidez de a lo sumo 60 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con la norma ISO 2114-2000), más preferiblemente de a lo sumo 40 mg de KOH/g, más preferiblemente de a lo sumo 10 mg de KOH/g, incluso más preferiblemente de a lo sumo 5 mg de KOH/g e incluso más preferiblemente de 0 mg de KOH/g. A la vista de esto, preferiblemente se emplea una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales.

El sistema de acuerdo con la invención comprende una resina epóxido-funcional, es decir, una resina que contiene al menos un grupo epóxido como compuesto (b) capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria. Más preferiblemente, el compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria es una resina epóxido-funcional. Preferiblemente, el sistema de acuerdo con la invención comprende un bisepóxido (que contiene dos grupos epóxido) como resina epóxido-funcional. En una realización preferida, la resina epóxido-funcional es un bisepóxido.

Preferiblemente, la resina epóxido-funcional comprende un glicidiléter como funcionalidad epóxido. En una realización preferida, el sistema de resina de acuerdo con la invención comprende un glicidiléter como resina epóxido-funcional. En una realización más preferida, la resina epóxido-funcional es un glicidiléter.

El compuesto (b) capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico M_n de al menos 300 Dalton, más preferiblemente de al menos 500 Dalton, e incluso más preferiblemente de al menos 750 Dalton. El compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de a lo sumo 10.000 Dalton, y más preferiblemente de a lo sumo 5000 Dalton.

En el caso de que el sistema de resina comprenda una resina de poliéster insaturado y/o una resina (met)acrilato-funcional, el sistema de resina comprende de preferencia, además, un diluyente reactivo. El diluyente, por ejemplo, se empleará para el ajuste de la viscosidad del sistema de resina con el fin de hacer su manipulación más fácil. Además de ello, el ajuste de la reticulación en los productos curados se puede conseguir si el diluyente contiene grupos que sean reactivos con los restos reactivos de la resina. En tal caso, el diluyente se denomina un diluyente

reactivo. Un diluyente reactivo puede contener todos los tipos de grupos reactivos de este tipo, pero los grupos pueden ser también idénticos a restos reactivos en la resina.

5 En una realización de la presente invención, al menos parte del diluyente reactivo es capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria.

En otra realización, más preferida, al menos parte del diluyente reactivo es capaz de sufrir una copolimerización en los radicales. Ejemplos de monómeros adecuados son, por ejemplo, monómero alqueniil-aromático tal como, por ejemplo, estireno y divinilbenceno, (met)acrilatos, vinil-éteres y vinil-amidas, pero se pueden utilizar todos los otros monómeros reactivos para uso en el campo de las resinas termoendurecibles tal como se conocen por la persona experta en la técnica. Monómeros preferidos son estireno, alfa-metil-estireno, cloroestireno, vinil-tolueno, divinilbenceno, metacrilato de metilo, terc.-butil-estireno, acrilato de terc.-butilo, dimetacrilato de butanodiol y mezclas de los mismos. Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos de (met)acrilatos son di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato 1,6-hexanodiol y sus isómeros, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de PPG250, di(met)acrilato de triclodecadimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol y tri(met)acrilato de trimetilolpropano. Preferiblemente, como diluyente reactivo se utiliza un (met)acrilato.

20 Todavía en otra realización, al menos parte del diluyente reactivo es capaz tanto de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria como capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, en cuyo caso se formará una semi-IPN.

25 En una realización preferida de la presente invención, el sistema de resina comprende un compuesto de puenteo que tiene al menos dos funcionalidades reactivas, de las que una funcionalidad es capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, y una funcionalidad es capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria. Se ha encontrado que la presencia de un compuesto de puenteo de este tipo resulta en que se mejora incluso más el comportamiento a baja temperatura.

30 Preferiblemente, el compuesto de puenteo contiene una funcionalidad curable en los radicales, es decir, una funcionalidad capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, seleccionada del grupo que consiste en acrilato, metacrilato, vinil-éter, éster vinílico y alil-éter, siendo más preferiblemente un metacrilato o acrilato y siendo incluso más preferiblemente un metacrilato. Más preferiblemente, la funcionalidad curable en los radicales del compuesto de puenteo se selecciona de acrilato, metacrilato, vinil-éter, éster vinílico y alil-éter, más preferiblemente es un metacrilato o acrilato, e incluso más preferiblemente es un metacrilato.

35 Preferiblemente, el compuesto de puenteo contiene un isocianato, un epóxido, un acetoacetoxi, una amida oxálica o un carbonato cíclico con funcionalidad capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria, más preferiblemente un epóxido, e incluso más preferiblemente un glicidil-éter. Más preferiblemente, la funcionalidad del componente de puenteo capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria se selecciona del grupo que consiste en un isocianato, un epóxido y un carbonato cíclico, más preferiblemente es un epóxido e incluso más preferiblemente es un glicidil-éter.

45 En una realización preferida, la funcionalidad copolimerizable en los radicales del compuesto de puenteo es un metacrilato, y la funcionalidad reactiva con amina es una funcionalidad epóxido.

Preferiblemente, el M_n del compuesto de puenteo es menor que 400 Dalton, dado que esto resulta en que se mejora incluso más el comportamiento a baja temperatura, más preferiblemente menor que 350 Dalton, incluso más preferiblemente menor que 300 Dalton, e incluso más preferiblemente menor que 250 Dalton.

50 En una realización preferida, el sistema de resina comprende metacrilato de glicidilo como compuesto de puenteo. En una realización más preferida, el compuesto de puenteo es metacrilato de glicidilo.

55 La relación molar de funcionalidades polimerizables en los radicales y las funcionalidades capaces de reaccionar con la amina alifática primaria y/o secundaria en el sistema de resina de acuerdo con la invención es preferiblemente de 10:1 a 1:10, más preferiblemente de 5:1 a 1:5 e incluso más preferiblemente de 3:1 a 1:3. Tal como se utiliza en esta memoria, para todos los límites superiores y/o inferiores de cualquier intervalo dado, el valor límite está incluido en el intervalo.

60

La relación molar de funcionalidades epóxido y funcionalidades amina -NH- en el sistema de resina de acuerdo con la invención es preferiblemente de 5:1 a 1:5, e incluso más preferiblemente de 3:1 a 1:3, incluso más preferiblemente de 2:1 a 1:2, incluso más preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5 y lo más preferiblemente de 1:1. Por motivos de claridad, una amina primaria tiene dos funcionalidades NH y una amina secundaria tiene una

5

El sistema de resina comprende, preferiblemente, además un estabilizador del almacenamiento con el fin de mejorar adicionalmente la estabilidad al almacenamiento. Preferiblemente, el estabilizador del almacenamiento se selecciona del grupo de radicales estables, compuestos fenólicos, hidroquinonas, catecoles, fenotiazinas y mezclas de los mismos. Ejemplos adecuados de estabilizadores del almacenamiento que se pueden utilizar para mejorar la estabilidad al almacenamiento de las composiciones de resina de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno-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-butil-catecol, 4,6-di-t-butylcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto al que también se alude como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que también se alude como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto al que también se alude como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominado 3-carboxi-PROXYL), galvinoxilo, aluminio-N-nitrosifenil-hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

10

15

20

Tal como se conoce en la técnica, estabilizadores del almacenamiento (a los que en la técnica se alude a menudo como inhibidores de la polimerización o, de forma abreviada, inhibidores), están habitualmente presentes en composiciones de resina curable para prevenir una gelificación prematura y como tales para aumentar la vida útil. Además de este efecto sobre la estabilidad al almacenamiento, los inhibidores también se pueden utilizar para ajustar el tiempo de gelificación del curado tras la adición del agente de curado. Generalmente, dado que los inhibidores consumen radicales, todos los inhibidores retardan la polimerización y prolongan el tiempo de gelificación del curado tras la adición del agente de curado. Se requiere un determinado tiempo de gelificación para asegurar un tiempo de trabajo suficiente para el usuario cuando emplee sistemas de resina. El o los estabilizadores del almacenamiento están preferiblemente presentes en el componente del sistema de resina multicomponente que comprende al menos el compuesto (a).

25

30

35

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que solamente radicales oxilo estables y fenotiazinas son capaces de prolongar el tiempo de gelificación del curado tras la adición de una amina alifática y un peróxido, de composiciones de resina que comprenden una resina de poliéster insaturado y una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria.

40

Utilizar un compuesto fenólico o un compuesto dihidroxi aromático, que frecuentemente se emplean como estabilizadores del almacenamiento para metacrilatos, no proporciona el efecto retardador deseado sobre el curado. En particular, compuestos fenólicos tales como, por ejemplo, BHT (2,6-di-t-butil-4-metil-fenol) y p-metoxifenol, sorprendentemente, apenas influyen sobre el tiempo de gelificación, mientras que compuestos dihidroxi aromáticos tales como, por ejemplo, las hidroquinonas y los catecoles, aceleran sorprendentemente el curado en lugar de retardar el curado.

45

El sistema de resina de acuerdo con la invención comprende así, preferiblemente, además, un radical oxilo estable (a la temperatura ambiente y presión atmosférica) y/o una fenotiazina en calidad de inhibidor de la polimerización. Tal como se utiliza en esta memoria, un inhibidor de la polimerización es un compuesto que retarda el curado tras la adición de un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria de una composición que comprende una resina de poliéster insaturado y/o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y, así, prolonga el tiempo de gelificación.

55

El radical oxilo estable se selecciona preferiblemente del grupo de radicales N-oxilo estables de acuerdo con la siguiente fórmula



en que R y R' son alquilo C₁-C₂₀ o alquil C₇-C₂₀-arilo iguales o diferentes. R y R' pueden ser parte de un grupo cicloalquilo. Preferiblemente, R y R' son alquilo C₁-C₂₀ igual o diferente, más preferiblemente terc-alquilo C₁-C₂₀.

5 En una realización de la presente invención, el curado, tras la adición de un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria, de una composición que comprende una resina de poliéster insaturado y/o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con la amina alifática primaria y/o secundaria, es retardado al efectuar el
10 curado en presencia de un radical oxilo estable. Una persona experta en la técnica será capaz de determinar la cantidad adecuada de un radical oxilo estable de este tipo para ser utilizada para conseguir un retardo deseado del curado. La cantidad de radical oxilo estable (con relación a la composición de resina total) es preferiblemente de al menos 10 ppm, más preferiblemente de al menos 25 ppm. La cantidad de radical oxilo estable (con relación a la
15 composición de resina total) es preferiblemente de a lo sumo 500 ppm, más preferiblemente de a lo sumo 200 ppm. En una realización preferida, la cantidad de cantidad oxilo estable (con relación a la composición de resina total) es de 10 ppm a 500 ppm. Por consiguiente, en una realización de la presente invención, el sistema de resina de acuerdo con la invención comprende un radical oxilo estable que resulta en que la vida útil puede prolongarse y puede aumentarse el tiempo de gelificación.

20 En otra realización de la presente invención, el curado, tras la adición de un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria de una composición que comprende una resina de poliéster insaturado y/o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con la amina alifática primaria y/o secundaria, es retardado al efectuar el
25 curado en presencia de una fenotiazina. Una persona experta en la técnica será capaz de determinar una cantidad adecuada de una fenotiazina de este tipo tal como se haya de utilizar para conseguir un retardo deseado del curado. La cantidad de fenotiazina (con relación a la composición de resina total) es preferiblemente de al menos 10 ppm, más preferiblemente de al menos 100 ppm, e incluso más preferiblemente de al menos 200 ppm. La cantidad de fenotiazina (con relación a la composición de resina total) es preferiblemente de a lo sumo de 15.000
30 ppm. En una realización preferida, la cantidad de fenotiazina (con relación a la composición de resina total) es de 200 ppm a 15.000 ppm. Por consiguiente, en esta realización de la presente invención, el sistema de resina de acuerdo con la invención comprende una fenotiazina que resulta en que puede aumentarse el tiempo de gelificación y, sorprendentemente, además, que resulta en que puede mantenerse o incluso aumentarse el comportamiento a baja temperatura del sistema de resina curada híbrida.

35 En otra realización, el sistema de resina de acuerdo con la invención comprende un radical oxilo estable y un compuesto dihidroxi-benceno. Ejemplos de compuestos dihidroxi-benceno adecuados son hidroquinonas, catecoles y resorcinolos. En esta realización de la invención, la vida útil del sistema de resina se puede prolongar y el curado (tal como se demuestra, por ejemplo, por el tiempo de gelificación), tras la adición de un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria, de composiciones de resina que comprenden una resina de poliéster insaturado
40 y/o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria, se puede ajustar efectuando el curado en presencia de un radical oxilo estable y un compuesto dihidroxi-benceno. El curado puede ajustarse según se desee seleccionando cantidades apropiadas del radical oxilo estable y del compuesto dihidroxi-benceno. Una persona experta en la técnica será capaz de determinar cantidades apropiadas de este
45 radical oxilo estable y compuesto dihidroxi-benceno que ha de utilizarse para conseguir el efecto de ajuste deseado del curado. La cantidad de compuesto dihidroxi-benceno (con relación a la composición de resina total) es preferiblemente de al menos 10 ppm, más preferiblemente de al menos 25 ppm. La cantidad de compuesto dihidroxi-benceno (con relación a la composición de resina total) es preferiblemente de a lo sumo 500 ppm, más preferiblemente de a lo sumo 200 ppm. En una realización preferida, la cantidad de compuesto dihidroxi-benceno
50 (con relación a la composición de resina total) es de 10 ppm a 500 ppm. Compuestos dihidroxi-benceno preferidos son compuestos 1,2- y 1,4-dihidroxi-benceno, compuestos que, opcionalmente, contienen además otros sustituyentes en el grupo benceno.

55 Sorprendentemente, se ha encontrado además, que la presencia de un radical oxi estable, así como de un compuesto dihidroxi-benceno en el sistema de resina de acuerdo con la invención resulta en un efecto sinérgico en el comportamiento de extracción a la temperatura ambiente. La mejora en el comportamiento de extracción es

mayor con un radical oxo estable más un compuesto dihidroxi-benceno que el efecto de cada uno de ellos por separado.

5 Todavía en otra realización, el sistema de resina de acuerdo con la invención comprende una fenotiazina y un compuesto dihidroxi-benceno. En esta realización de la invención puede aumentarse el comportamiento a baja temperatura del sistema de resina curada híbrida y el curado (tal como se demuestra, por ejemplo, por el tiempo de gelificación), tras la adición de un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria, de composiciones de resina que comprenden una resina de poliéster insaturado y/o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria, se puede ajustar efectuando el curado en presencia de una fenotiazina y un compuesto dihidroxi-benceno. El curado se puede ajustar según se desee seleccionando cantidades apropiadas de la fenotiazina y del compuesto dihidroxi-benceno. Una persona experta en la técnica será capaz de determinar cantidades apropiadas de esta fenotiazina y compuesto dihidroxi-benceno tal como ha de utilizarse para conseguir el efecto de ajuste deseado del curado.

15 Todavía en otra realización, el sistema de resina de acuerdo con la invención comprende un radical oxilo estable, una fenotiazina y un compuesto dihidroxi-benceno. En esta realización de la invención se puede aumentar el comportamiento a baja temperatura del sistema de resina curada híbrida, se puede prolongar la vida útil del sistema de resina y el curado (tal como se demuestra, por ejemplo, por el tiempo de gelificación), tras la adición de un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria, de composiciones de resina que comprenden una resina de poliéster insaturado y/o una resina de éster vinílico como compuesto capaz de sufrir una copolimerización en los radicales y una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria, se puede ajustar efectuando el curado en presencia de un radical oxilo estable, una fenotiazina y un compuesto dihidroxi-benceno.

20 En el sistema de resina de acuerdo con la invención también pueden estar presentes cargas y/o fibras. Se puede emplear una amplia diversidad de cargas tales como, por ejemplo, sin estar limitados a ello, sílice, arena, cemento, pigmentos. Se puede emplear una amplia diversidad de fibras tales como, por ejemplo, sin estar limitado a ello, fibras de vidrio y de carbono.

25 La presente invención se refiere también a un procedimiento para curar el sistema de resina multicomponente de acuerdo con la invención mezclando los diferentes componentes del sistema de resina multicomponente según se describe arriba. El curado se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de -10 a 60°C (el así denominado curado en frío). Preferiblemente, como peróxido se utiliza un monopercarbonato o un peréster. Más preferiblemente, como peróxido se utiliza un peréster. En el caso de que el peróxido y la amina alifática se mezclen por separado en la composición de resina, realización en la que preferiblemente se hace uso de un sistema de resina de tres componentes tal como se describe antes, preferiblemente se añade primero la amina alifática a la composición de resina, seguido de la adición del peróxido. En otra realización, la amina y el peróxido se mezclan primero y la mezcla resultante se combina en la composición de resina de acuerdo con la invención. En esta realización, se hace uso preferiblemente de un sistema de dos componentes tal como se describe arriba.

30 En una realización preferida, el curado de la composición de resina se efectúa con una amina alifática primaria y/o una amina alifática secundaria y con un peréster.

35 La presente invención se refiere, además, a objetos estructurales curados, obtenidos al mezclar los diferentes componentes del sistema multicomponente u obtenidos con el procedimiento de curado según se describe arriba.

40 La presente invención se refiere, además, al uso de los objetos curados en una cualquiera de las áreas de piezas de automóviles, barcos, anclaje químico, techumbres, construcción, contenedores, revestimientos, tuberías, tanques, solado, aspas de molinos de viento.

45 La invención se demuestra ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos soportan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no debe restringirse a las realizaciones específicas tal como se muestran en los ejemplos.

Experimentos con el temporizador de gel

50 En la mayoría de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se presentan aquí en lo que sigue se menciona que el curado fue vigilado por medio de un equipo medidor del tiempo de gelificación estándar. Esto pretende dar a

entender que tanto el tiempo de gelificación (T_{gel} o $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) como el tiempo pico (T_{pico} o $T_{25 \rightarrow pico}$) se determinaron por mediciones exotérmicas de acuerdo con el método de la norma DIN 16945 cuando las resinas se curaban con los peróxidos tal como se indica en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. El equipo utilizado era, por lo tanto, un temporizador de gel Soform con un paquete de software Peakpro y un hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato utilizados eran respectivamente Haake W26 y Haake DL30.

Experimentos de extracción

La resistencia mecánica de la composición curada se evaluó análogamente a un ensayo de extracción a partir de hormigón utilizando como patrón un agujero de taladro de 14 mm y un anclaje de acero M12 12.9 con una profundidad de ajuste de 72 mm, utilizando un ajuste confinado para la extracción.

En este ensayo se utilizaron las formulaciones de resinas no cargadas. Los valores citados (kNewton) son una media de 6 mediciones.

Mezcla de resina A

Se preparó una formulación de resina mezclando 1,93 kg de glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A (compuesto (a); resina de éster vinílico), 5,14 kg de diglicidiléter de bisfenol A (compuesto (b); biseóxido), 1,28 kg de dimetacrilato de butanodiol BDDMA (diluyente reactivo) y 1,61 kg de metacrilato de glicidilo (compuesto de puenteo).

Ejemplos 1-10 y experimentos comparativos A-K

La formulación final se preparó como se lista en las tablas que figuran a continuación (las cantidades son en g basadas en 100 g de mezcla de resina A).

Tabla 1

	Acelerador	Dytek A (1,5-diamino-2- metilpentano; Aldrich)	Peróxido (Akzo Nobel)	Cantidad de peróxido	Valor de carga a -5°C	Tiempo de gelificación (min)	Tiempo pico (min)	Temp. pico (°C)
1	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox C (peréster)	0,5	41	1,4	5,2	237
2	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox 117 (monopercarbonato)	0,5	40	1,3	5,4	236
A	disolución de 0,2 g de Co (al 6% en peso)	12,4	Butanox M50 (percetal)	0,5	<0,1 (m*)	6,7	68	56
B	0,24 g de dimetilaniлина	12,4	Perkadox 20S (peranhidrido)	2,5	<0,1 (m*)	22	86	39
C	Ninguno	12,4	Ninguno		<0,1 (m*)	45	110	37
D	Ninguno	12,4	Trígonox AW70 (hidroperóxido)	0,5	<0,1 (m*)	38,2	167	45
E	Ninguno	12,4	Peroxan CU-80L (hidroperóxido)	0,5	<0,1 (m*)	63,9	108	37
F	Ninguno	12,4	Trígonox 44B (percetal)	0,5	<0,1 (m*)	44,7	101	39
G	Ninguno	12,4	Butanox M50	0,5	<0,1 (m*)	48,2	103	38
H	Ninguno	12,4	Trígonox 117	0,5	<0,1 (m*)	54	101	38
I	Ninguno	12,4	Perkadox 20S	0,5	<0,1 (m*)	21	86	40
J	Ninguno	12,4	Trígonox B (peréster)	0,5	<0,1 (m*)	59	101	37

K	Ninguno	12,4	Trígonox C	0,5	<0,1 (m*)	109	109	35
---	---------	------	------------	-----	--------------	-----	-----	----

m* = el anclaje puede ser retirado manualmente

5 Estos experimentos demuestran inicialmente que se necesita tanto un peróxido seleccionado de perésteres, p. ej. Trígonox C, y mono-percarbonatos, p. ej. Trígonox 117, como un acelerador de metal de transición para obtener un curado rápido y bueno a la temperatura ambiente tal como se indica por el tiempo de gelificación y la exoterma de pico alto, así como una buena resistencia mecánica a bajas temperaturas según se indica por los valores de extracción a -5°C. Sin embargo, también se demuestra que los sistemas de curado basados en peróxido, tal como se utilizan por Cook et al., es decir, Co/Butanox M50, Peroxan CU80L o Trígonox B no resultan en buenas propiedades mecánicas a baja temperatura ni proporcionan un curado en los radicales suficiente a la temperatura ambiente (véase la Tabla 2; las cantidades son en g). También, otro sistema de curado estándar BPO/amina no resulta en buenas propiedades mecánicas a bajas temperaturas.

Tabla 2

	Acelerador	Dytek A (g)	Peróxido (Akzo Nobel)	Cantidad de peróxido (g)	Valor de carga a temperatura ambiente TA
1	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox C (peréster)	0,5	79
2	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox 117 (monopercarbonato)	0,5	98
A	disolución de 0,2 g de Co (al 6% en peso)	12,4	Butanox M50 (percetal)	0,5	34
E	Ninguno	12,4	Peroxan CU-80L (hidroperóxido)	0,5	40
J	Ninguno	12,4	Trígonox B (peréter)	0,5	16

15 Tal como se demuestra en la Tabla 3, además de un peréster y un monopercarbonato, también se pueden utilizar otros peróxidos con un acelerador del metal de transición seleccionado del grupo de Cu, Mn y Fe para obtener un comportamiento a -5°C y un buen valor a TA.

Tabla 3

Ej.	Acelerador	Dytek A (g)	Peróxido (Akzo Nobel)	Cantidad de peróxido (g)	Valor de carga a -5°C	Valor de carga a temperatura ambiente TA
3	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox AW70 (hidroperóxido)	0,5	21,2	99,7
4	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Peroxan CU-80L (hidroperóxido)	0,5	27,6	93,2
5	disolución de 0,15 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox 44B (percetal)	0,5	49,6	90,8
6	disolución de 0,12 g de Mn (al 10% en peso)	12,4	Trígonox C (peréster)	0,5	38,4	76,6
7	disolución de 0,12 g de Mn (al 10% en peso)	12,4	Trígonox 117 (monopercarbonato)	0,5	16,6	73
8	disolución de	12,4	Trígonox AW70	0,5	42,2	90,2

20

	0,12 g de Mn (al 10% en peso)		(hidroperóxido)			
9	disolución de 0,12 g de Mn (al 10% en peso)	12,4	Peroxan CU-80L (hidroperóxido)	0,5	19	86,2
10	disolución de 0,10 g de Fe (al 12% en peso)	12,4	Trígonox 44B (percetal)	0,5	26,3	99,1

Las Tablas 1-3 combinadas demuestran claramente que debería utilizarse un metal de transición seleccionado del grupo de Cu, Mn y Fe en combinación con diversos peróxidos, con el fin de obtener un buen comportamiento a la temperatura ambiente y para obtener un comportamiento mejorado a -5°C.

5

Experimento Comparativo L y Ejemplos 11-14

Las formulaciones (véase la Tabla 4, las cantidades se dan en g, a menos que se establezca de otro modo) se prepararon utilizando 100 g de mezcla de resina A.

10

Tabla 4

	Acelerador	Amina	Peróxido	Cantidad de peróxido	Valor de carga a TA	Valor de carga a -5°C
Comp L	disolución de 0,13 g de Co (al 6% en peso)	12,4	Trígonox C	0,5	80	manual
11	disolución de 0,1 g de Cu (al 8% en peso)	12,4	Trígonox C	0,5	79	52
12	disolución de 0,08 g de Mn (al 10% en peso)	12,4	Trígonox C	0,5	78	33
13	disolución de 0,4 g de Fe (al 6% en peso)	12,4	Trígonox C	1,6	102	16
14	disolución de 0,13 g de Fe (al 6% en peso)	12,4	Trígonox C	0,5	65	2,7

15 Estos ejemplos demuestran claramente que el uso de compuesto de Cu, Mn o Fe como acelerador resulta en un comportamiento mejorado a baja temperatura en comparación con el uso de compuesto de Co. Estos ejemplos demuestran, además, que se prefieren Cu y Mn en combinación con un peréster con respecto al comportamiento a baja temperatura.

20 Ejemplos 15-21

Las formulaciones se basaron utilizando 100 g de mezcla de resina A, a la que se añadieron cantidades apropiadas de Cu y Tempol (véase la Tabla 5, las cantidades se dan en g, a menos que se establezca de otro modo). Las formulaciones curadas se extrajeron después de 5 días a la temperatura ambiente.

25

Tabla 5

	Disolución de Cu (al 8% en peso)	Cu mmol/kg de mezcla de resina A	Tempol (ppm)	Amina	Peróxido	Cantidad de peróxido	Valor de carga a TA (kN)
--	-------------------------------------	-------------------------------------	-----------------	-------	----------	----------------------------	--------------------------------

15	0,5	6,3	20	12,4	Trígonox C	1	107
16	0,2	2,5	20	12,4	Trígonox C	1	107
17	0,02	0,25	20	12,4	Trígonox C	1	104
18	0,01	0,125	20	12,4	Trígonox C	1	107
19	0,002	0,025	20	12,4	Trígonox C	1	108
20	0,001	0,0125	20	12,4	Trígonox C	1	80
21	0,0002	0,0025	20	12,4	Trígonox C	1	55

Estos resultados indican claramente que con cantidades en torno a 0,0025 mmol de Cu/kg de resina ya se pueden obtener buenos resultados. Además de ello, demuestran que se prefiere utilizar cantidades superiores a 0,0125 mmol de Cu/kg de resina, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,025 mmol de Cu/kg de resina. Por encima de 0,025 mmol/kg de resina, la cantidad de Cu apenas influye ya sobre los valores de extracción.

Ejemplos 22-27

Las formulaciones se basaron en 100 g de mezcla de resina A, en los que se disolvieron 0,1 g de la disolución de Cu al 8% en peso, seguidamente se añadieron 20 ppm de Tempol en calidad de inhibidor, y después agitación, seguida de adición de Dytek A y el peróxido. Los anclajes se extrajeron después de 5 días.

Tabla 6

	Amina (g por 100 g de resina)	Peróxido	Cantidad de peróxido (%)	Valor de carga a TA
22	12,4	Trígonox C	2	87
23	12,4	Trígonox C	1	92
24	12,4	Trígonox C	0,5	109 (el acero se rompe)
25	12,4	Trígonox C	0,2	108 (el acero se rompe)
26	12,4	Trígonox C	0,1	108 (el acero se rompe)
27	12,4	Trígonox C	0,05	109 (el acero se rompe)

Este resultado indica que con diversas cantidades de peróxido se pueden obtener buenos resultados.

Ejemplo 28

Las formulaciones de resina se basaron en 100 g de mezcla de resina A en los que se disolvieron 0,4 g de disolución de Cu al 8% en peso. El curado se efectuó añadiendo a 100 g de formulación de resina 12,5 g de Dytek A y 1,6 g de Trígonox C. En este ejemplo se utilizaron varios tipos diferentes de agujeros de taladro.

Tabla 7

	Valor de la carga
Agujero de 14 mm después de 4 h a TA	90
Agujero de 14 mm después de 24 h a TA	97
Agujero de 18 mm después de 24 h a TA	88
Agujero de 14 mm húmedo medio limpiado después de 24 h a TA en agua	89
Agujero de 14 mm después de 24 h a -5°C, estirado a -5°C	60
Ajuste del agujero de 14 mm a TA, luego durante 24 h a 80°C, estirado a 80°C	64

Este ejemplo demuestra claramente que se pueden obtener muy buenos valores de acuerdo con la invención tanto a bajas como también a altas temperaturas. Además de ello, también se obtienen buenos valores en taladros profundos así como en agujeros húmedos medio limpiados, indicando que se obtuvieron buenas propiedades mecánicas bajo diversas condiciones.

Ejemplos 28-32

Resinas utilizadas (compuesto (a)):

Resina B: glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A (Aldrich) (resina de éster vinílico)

5 Resina C (resina de éster vinílico): un recipiente de reacción se cargó con 424,8 g de diglicidil-éter de bisfenol A y 82 g de bisfenol A, seguido de calentamiento hasta 160°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura hasta que todo el bisfenol A había reaccionado (al menos 2 h), seguido de enfriamiento hasta 110°C, temperatura a la cual se añadieron lentamente 126,2 g de ácido metacrílico durante al menos 1 h y se agitaron a esta temperatura durante otra hora, después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se obtuvo resina C con un índice de acidez < 5 mg de KOH/g.

10 Resina D (resina de uretano de éster vinílico): A un reactor agitado, cargado con 575 g de metileno-1,1'-difencil-diisocianato MDI y 0,3 g de dilaurato de dibutil-estaño se añadieron 71 g de dipropilenglicol a una velocidad tal que la temperatura no excedía de 60°C. Después de agitar durante 30 min a 60°C, se añadieron 792 g de metacrilato de hidroxipropilo HPMA, y la temperatura se elevó hasta 90°C. Después de agitar durante 2 h a 90°C, la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, después de lo cual se obtuvo resina D.

15 Resina E (resina de poliéster insaturado): un recipiente de reacción se cargó con 402,6 g de propilenglicol, 492,7 g de etilenglicol, 908,6 g de anhídrido maleico y 196 g de anhídrido ftálico. El recipiente de reacción se calentó lentamente hasta 140°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h y subsiguientemente se calentó hasta 210°C. Después de 3 h a 210°C, se aplicó un vacío, y la reacción se continuó hasta obtener un índice de acidez de 10 mg de KOH/g de resina, después de lo cual la reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvo resina E de poliéster insaturado.

20

Varias formulaciones se prepararon de acuerdo con la Tabla 8 (cantidades en g) y se curaron con Dytek A y Trigonox C (perbenzoato de t-butilo, Akzo)

25 Tabla 8

Ejemplo	28	29	30	31	32
Resina	B	C	D	D	E
Cantidad	192	192	160	192	160
Diluyente reactivo	BDDMA	BDDMA	HPMA	BDDMA	BDDMA
Cantidad	128	128	160	128	160
Bisfenol A diglicidiléter	514	514	514	514	515
GMA (metacrilato de glicidilo)	161	161	161	161	161
Curado					
Disolución de Cu (al 8% en peso)	4	4	4	1	4
Dytek A	124	124	124	124	124
Trigonox C	16	16	16	5	16
Valores de estirado (kN)					
Agujero de 14 mm después de 24 h a TA	97	82	89	92	64
Agujero de 14 mm húmedo medio limpiado después de 24 h a TA en agua	81	63	46	90	
Agujero de 14 mm después de 24 h a -5°C, estirado a -5°C	65	64		61,4	

30 Estos ejemplos demuestran claramente que se pueden utilizar diversas resinas de acuerdo con la invención. También esto indica que se pueden utilizar diversos diluyentes reactivos. BDDMA = dimetacrilato de 1,4-butanodiol; HPMA = metacrilato de hidroxipropilo.

Ejemplos 33-37

35 Se prepararon formulaciones a partir de 192 g de glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A, 128 g de diluyentes reactivos, 161 g de metacrilato de glicidilo GMA, 514 g de diglicidiléter de bisfenol A y 4 g de disolución de nafenato de Cu (Cu al 8% en peso). El curado se realizó añadiendo 124 g de Dytek A inmediatamente seguido de 16 g de Trigonox C.

Los resultados del ensayo de extracción se muestran en la siguiente tabla

Tabla 9

Ejemplo	Diluyente reactivo	Valor de la carga a TA (kN)
33	HEMA (metacrilato de hidroxietilo)	98
34	HPMA	94
35	BDDMA	97
36	PEG200DMA (dimetacrilato de polietilenglicol 200)	98
37	TMPTMA (trimetacrilato de trimetilolpropano)	99

5

Los ejemplos demuestran claramente que se pueden utilizar diversos diluyentes reactivos.

Ejemplos 38-40

10 Se prepararon formulaciones a partir de 192 g de glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A, 128 g de dimetacrilato de butanodiol, 161 g de GMA, 514 g de diglicidiléter de bisfenol A y 4 g de disolución de naftenato de Cu (Cu al 8% en peso). El curado se realizó añadiendo 124 g de una diamina inmediatamente seguido de 16 g de Trigonox C.

Los resultados del ensayo de extracción se muestran en la siguiente tabla

15

Tabla 10

Ejemplo	Diamina	Valor de la carga a TA (kN)
38	Dytek A	97
39	Isoforona diamina	83
40	Meta-xixlilen-diamina	97

Estos ejemplos demuestran claramente que se pueden utilizar de acuerdo con la invención diversas aminas.

20

Ejemplos 41-45

Glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A se diluyó con BDDMA al 40%. Con esta resina diluida se prepararon diversas formulaciones (véase la Tabla 11, las cantidades son en g) y se sometieron a ensayo en la prueba de extracción

25

Tabla 11

Ejemplo	Resina	Bisfenol A diglicidiléter	GMA	Cu	Dytek A	Trig C	Valor de la carga a TA (kN)
41	17	52	16,3	0,34	12,6	1,38	97
42	27	44	13,7	0,7	13,1	1,8	81
43	28	51	8,8	0,35	10,7	1,4	96
44	40	37	11,7	0,36	9	1,43	99
45	50	31	9,7	0,36	7,5	1,46	93

30 Estos ejemplos demuestran claramente que se pueden emplear de acuerdo con la invención diversas cantidades de los compuestos.

Ejemplo 46

35 Se preparó una formulación de resina basada en 2 kg de dimetacrilato de butanodiol, 3 kg de diglicidil-éter de bisfenol A y 22 g de disolución de naftenato de Cu (Cu al 8% en peso). A 100 g de esta mezcla se añadieron diversas cantidades de diversos compuestos x (véase la Tabla). Después de haber disuelto el o los compuestos x, las mezclas se curaron en el temporizador de gel con 10,2 g de Dytek A y 2,2 g de Trigonox C. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

40

Tabla 12

Compuesto x	Cantidad (ppm)	Tiempo de gelificación (min)
ninguno		19,0
Tempol	50	45,4
	100	121
	200	19,5
Fenotiazina	25	24,9
p-metoxi-fenol	50	21,6
	100	20,2
	200	19,5
2,6-di-t.butil-4-metil-fenol BHT	50	19,7
	100	17,7
	200	15,9
Hidroquinona HQ	50	1,1
	100	0,7
	200	0,7
t.-butil-hidroquinona	50	3,9
	100	1,4
	200	1
Catecol	50	2,5
	100	1,3
	200	1,6
t.-butil-catecol tBC	50	5,8
	100	4,2
	200	5,2
Tempol + p-metoxifenol	25+25	44,8
	50+50	62,8
	100+100	142
	200+200	
Tempol + HQ	25+25	2,9
	50+50	1,2
	100+100	0,8
	200+200	0,6
Tempol + tBC	25+25	18,5
	50+50	11,2
	100+100	7,6
	200+200	6,6

Estos experimentos demuestran claramente que Tempol, que es un radical oxilo estable, es un buen inhibidor para retardar el curado de las formulaciones de acuerdo con la invención. Compuestos fenólicos sencillos, que son estabilizadores del almacenamiento comúnmente aplicados para metacrilatos, tales como BHT y p-metoxi-fenol, apenas influyen sobre el tiempo de gelificación y, por lo tanto, no se prefieren utilizar, mientras que debido al efecto acelerante, compuestos dihidroxi aromáticos tales como las hidroquinonas y los catecoles son muy útiles como acelerador. Especialmente, pueden utilizarse muy ventajosamente combinaciones de un radical oxilo estable con un compuesto dihidroxi aromático para ajustar la reactividad de estos sistemas. Además de Tempol, también fenotiazina es un buen inhibidor para obtener largos tiempos de gelificación.

Ejemplos 47-59

Se preparó una formulación de resina mezclando 1,93 kg de glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A, 5,14 kg de diglicidil-éter de bisfenol A, 1,28 kg de dimetacrilato de butanodiol, 1,61 kg de metacrilato de glicidilo y 9,9 g de disolución de nafenato de Cu (Cu al 8% en peso).

A 100 g de esta mezcla se añadieron diversas cantidades de diversos inhibidores (véase la Tabla). Después de haber disuelto el o los inhibidores, las mezclas se curaron con 12,4 g de Dytek A y 0,5 g de Trigonox C.

Tabla 13

	Inhibidor	Cantidad (ppm)	Valor de carga a TA (kN)
47	Ninguno		79
48	Tempol	100	54

49	p-metoxi-fenol	100	56
50	2,6-di-t-butyl-p-cresol	100	70
51	Hidroquinona	100	75
52	t-butyl-catecol	100	96
53	Tempol	100	54
54	Tempol + p-metoxi-fenol	100 + 100	43
55	Tempol + 2,6-di-t-butyl-p-cresol	100 + 100	51
56	Tempol + hidroquinona	100 + 100	92
57	Tempol + t-butyl-catecol	100 + 100	102

Estos ejemplos demuestran que con respecto a los valores de extracción existe incluso un efecto sinérgico empleando la combinación de un radical oxilo estable con un compuesto dihidroxi aromático, dado que con estas combinaciones se obtuvieron valores de carga más altos en comparación con sus componentes individuales, mientras que cuando se utiliza una combinación de un radical oxilo estable con un compuesto fenólico sencillo se encuentran valores de carga más bajos de la combinación en comparación con sus componentes individuales.

Tabla 14

	Inhibidor	Cantidad (ppm)	Valor de carga a -5°C (kN)	Valor de carga a TA (kN)	Tiempo de gelificación (min)
58	Tempol + 2-metil-hidroquinona + fenotiazina	50+50+100	89	104	1,4
59	Tempol + 2-metil-hidroquinona + fenotiazina	50+50+5000	86	102	45

Esta Tabla indica que fenotiazina es un buen inhibidor para ajustar el tiempo de gelificación sin afectar al comportamiento a bajas temperaturas. Este resultado es más sorprendente, dado que cuando se ajusta el tiempo de gelificación a 45 minutos utilizando Tempol como inhibidor, el resultado es que el anclaje se puede retirar manualmente cuando se cura a -5°C

Ejemplo 60

Una formulación de resina se preparó como el componente A, mezclando 193 g de glicerolato-dimetacrilato de bisfenol A, 128 g de dimetacrilato de butanodiol, 514 g de diglicidil-éter de bisfenol A, 161 g de metacrilato de glicidilo, 4 g nafenato de Cu en bebidas espirituosas (Cu al 8% en peso), 0,005 g de Tempol y 0,002 g de hidroquinona.

Una mezcla de amina y peróxido se preparó como el componente B mezclando 124 g de Dytek A y 16 g de perbenzoato de t-butilo.

La reactividad del sistema se determinó en el temporizador de gel utilizando 25 g de componente A y 3,5 g de componente B, dando como resultado un tiempo de gelificación de 10,8 min, un tiempo pico de 18,6 min y una temperatura pico de 206°C.

Después de 23 semanas de almacenamiento, se repitió el curado tanto del componente A como del B a temperatura ambiente, dando como resultado un tiempo de gelificación de 12,9 min, un tiempo pico de 20,8 min y una temperatura pico de 205°C.

Este resultado demuestra claramente que es posible emplear una mezcla de peróxido y amina para el curado de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de resina multicomponente que comprende un peróxido y
 5 a. un compuesto capaz de sufrir una polimerización en los radicales, seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas,
 b. una resina epóxido-funcional como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria,
 c. un compuesto de metal de transición,
 d. una amina alifática primaria y/o secundaria,
 10 caracterizado por que el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Cu, Mn, Fe y mezclas de los mismos.
2. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en
 15 Cu, Mn y mezclas de los mismos.
3. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales es una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico.
 20
4. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales es una resina de éster vinílico.
- 25 5. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la resina de éster vinílico es un oligómero o polímero que contiene al menos un grupo extremo (met)acrilato-funcional.
- 30 6. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la funcionalidad epóxido de la resina epóxido-funcional (b) es un glicidil-éter.
7. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sistema de resina comprende, además, un compuesto de puenteo que tiene al menos dos funcionalidades reactivas, de las cuales una funcionalidad es capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, y se selecciona del grupo que consiste en acrilato, metacrilato vinil-éter, éster vinílico y alil-éter, y una funcionalidad es capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y que se selecciona del grupo que consiste en isocianato, epóxido, acetoacetoxi, amida oxálica y carbonato cíclico.
 35
8. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que el sistema de resina comprende, además, un compuesto de puenteo que tiene al menos dos funcionalidades reactivas, de las cuales una funcionalidad es metacrilato (que es capaz de sufrir una copolimerización en los radicales), y una funcionalidad es epóxido (que es capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria).
 40
9. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sistema de resina comprende, además, un inhibidor o una mezcla de inhibidores.
 45
10. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que al menos uno de los inhibidores es un radical oxilo estable.
 50
11. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, caracterizado por que al menos uno de los inhibidores es una fenotiazina.
12. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sistema comprende al menos tres componentes A, B y C, en que el componente A consiste en una composición de resina que comprende un compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas; una resina epóxido-funcional (b) como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y un compuesto de metal de transición (c); el componente B consiste en una composición que comprende un peróxido y el componente C consiste en una composición que comprende una
 55
 60

amina alifática primaria y/o secundaria (d).

- 5 13. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sistema comprende al menos dos componentes A y B, en que el componente A consiste en una composición de resina que comprende un compuesto (a) capaz de sufrir una copolimerización en los radicales, seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico y mezclas de las mismas, una resina epóxido-funcional (b) como compuesto capaz de reaccionar con una amina alifática primaria y/o secundaria y un compuesto de metal de transición (c); y el componente B consiste en una composición que comprende un peróxido y una amina alifática primaria y/o secundaria (d).
- 10 14. Sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el peróxido es un peréster y/o un monopercarbonato.
- 15 15. Procedimiento para el curado de un sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, caracterizado por que el curado se efectúa mezclando juntos los componentes del sistema de resina multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 20 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que como peróxido se utiliza un monopercarbonato o un peréster.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que como peróxido se utiliza un peréster.
- 25 18. Objetos estructurales curados, obtenidos al mezclar los componentes del sistema multicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 u obtenidos con el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17.