

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 168**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 67/06** (2006.01)

**C08L 63/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2011 E 11725083 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2582744**

54 Título: **Disolución de acelerador y proceso para curar resinas curables**

30 Prioridad:

**16.06.2010 EP 10166163**

**18.06.2010 US 356191 P**

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

**17.06.2014**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Stationsstraat 77  
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**KOERS, FREDERIK, WILLEM, KAREL;  
REIJNDERS, JOHANNES, MARTINUS,  
GERARDUS, MARIA;  
TALMA, AUKE, GERARDUS y  
TER BEEK, JOHANNES, HERMANUS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 469 168 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Disolución de acelerador y proceso para curar resinas curables

5 La presente invención se refiere a una disolución adecuada para acelerar el curado de una resina curable - tal como resinas de poliéster insaturado, resinas de (met)acrilato y resinas de éster vinílico - usando un peróxido. La invención también se refiere al uso de dicha disolución para curar resinas curables.

La disolución de acelerador es capaz de acelerar un proceso de curado por radicales libres, que puede ser opcionalmente un sistema redox.

La disolución de acelerador es capaz de aumentar la actividad del peróxido a temperaturas más bajas y, en consecuencia, acelerar el curado.

10 En la técnica previa se describen muchos aceleradores diferentes. Por ejemplo, en el Documento US 4.009.150 se describen quelatos de hierro y cobre, quelatos que son seleccionados de entre compuestos  $\beta$ -dicarbonílicos que tienen un contenido enólico de al menos 4% y un ángulo dicarbonílico no superior a 120°, y compuestos aromáticos fusionados nitrógeno-heterocíclicos  $\beta$ -hidroxilílicos cuyo grupo hidroxilo está unido a un carbono en beta con respecto al nitrógeno del anillo adyacente.

15 En el Documento EP 0 094 160 se describen  $\text{Cu}(\text{dmgH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{EDTA})$ ,  $\text{Cu}(\text{bdm})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{TETA})$ ,  $\text{Cu}(\text{TACTD})$ ,  $\text{Co}(\text{bipy})_3\text{Cl}_3$  y  $\text{Co}(\text{phen})_3\text{Cl}_3$  como aceleradores.

En los Documentos WO 2008/003494, WO 2008/003496 y WO 2008/003797 se describen aceleradores que contienen Mn y Fe.

20 Las desventajas de los aceleradores conocidos son su toxicidad (especialmente de los aceleradores basados en cobalto) y su contribución a la coloración del producto final. Además, siempre hay necesidad de mejorar la reactividad y eficacia del sistema de curado.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una disolución de acelerador que comprende:

- uno o más disolventes orgánicos,
- una sal de manganeso, una sal de cobre, o una combinación de las mismas, y
- 25 - un complejo de hierro con un ligando dador de nitrógeno tetradentado, pentadentado o hexadentado de acuerdo con cualquiera de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI), como se presenta en la Reivindicación 1 y se especifica adicionalmente más adelante.

30 La invención se refiere además a un proceso para curar una resina curable, que comprende la operación de añadir un peróxido y dicha disolución de acelerador a una resina curable. En este proceso se utiliza un acelerador atóxico que tiene una excelente reactividad. Además, este proceso da lugar a productos finales con coloración limitada que pueden estar exentos de pegajosidad. Además, este proceso presenta un proceso exotérmico con temperatura máxima elevada y una elevada eficacia de curado.

35 Se ha de advertir que el complejo de hierro se ha descrito en el Documento WO 2008/003652 para uso como agente desecante en tintas y pinturas de base alquídica. Sin embargo, este curado de resinas alquídicas implica un proceso de secado al aire, no un proceso por radicales libres usando peróxidos como el proceso de la presente invención.

La disolución de acelerador de acuerdo con la presente invención comprende (i) una sal de manganeso, una sal de cobre, o una combinación de las mismas, y (ii) un complejo de hierro. En una realización preferida, comprende tanto una sal de manganeso como una sal de cobre.

40 Las sales de manganeso adecuadas son haluros, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetyl-acetonato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato y naftenato de manganeso. Preferiblemente, la sal de manganeso es seleccionada de entre cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de manganeso. Se pueden usar sales tanto de Mn(II) como de Mn(III).

45 La sal de manganeso está preferiblemente presente en la disolución de acelerador en una cantidad de al menos 0,01% en peso, más preferiblemente de al menos 0,1% en peso, y es preferiblemente inferior al 10% en peso, más preferiblemente inferior al 5% en peso y lo más preferiblemente inferior al 2% en peso, porcentajes calculados como sal de manganeso y basados en el peso total de la disolución de acelerador.

50 Las sales de cobre adecuadas son haluros, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetyl-acetonato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato y naftenato de cobre. Preferiblemente, la sal de cobre es seleccionada de entre cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de cobre. Se

pueden usar sales tanto de Cu(I) como de Cu(II).

La sal de cobre está preferiblemente presente en la disolución de acelerador en una cantidad de al menos 0,01% en peso, más preferiblemente de al menos 0,1% en peso, y es preferiblemente inferior al 10% en peso, más preferiblemente inferior al 5% en peso y lo más preferiblemente inferior al 2% en peso, porcentajes calculados como sal de cobre y basados en el peso total de la disolución de acelerador.

5

El complejo de hierro comprende preferiblemente un ligando dador de nitrógeno tetradentado o pentadentado. Más preferiblemente, es un complejo de hierro con un ligando dador de nitrógeno pentadentado.

El hierro complejado por el ligando es seleccionado de entre Fe(II) y Fe(III).

Preferiblemente, el complejo de hierro tiene una o más de las formas  $[\text{FeLCl}_2]$ ,  $[\text{FeLCl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{FeL}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{FeLCl}]\text{PF}_6$  y  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ , en donde L se refiere al ligando.

10

El complejo de hierro está preferiblemente presente en la disolución de acelerador en una cantidad de al menos 0,01% en peso, más preferiblemente de al menos 0,1% en peso, y es preferiblemente inferior al 10% en peso, más preferiblemente inferior al 5% en peso y lo más preferiblemente inferior al 2% en peso, porcentajes calculados como hierro metálico (Fe) y basados en el peso total de la disolución de acelerador.

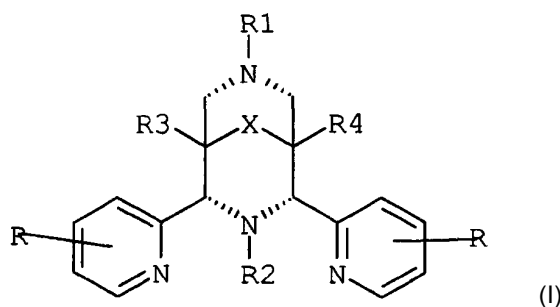
15

A continuación se enumeran ligandos adecuados. Si en las estructuras siguientes se hace referencia a, por ejemplo, cadenas alquílicas  $\text{C}_{1-12}$ , se quiere significar cadenas alquílicas que tienen una longitud en el intervalo de 1 a 12 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, etc. Estas cadenas alquílicas pueden ser ramificadas o lineales y pueden estar opcionalmente sustituidas con heteroátomos tales como O, S, P, etc. En estas estructuras, a menos que se indique otra cosa, los grupos arilo preferidos son grupos fenilo (sustituidos).

20

El ligando de fórmula (I)

El ligando de fórmula (I), también llamado un ligando de bispidon, tiene la estructura siguiente:



en donde cada R es independientemente seleccionado de entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquil  $\text{C}_{1-4}\text{-O-}$ ,  $-\text{NH-CO-H}$ ,  $-\text{NH-CO-}$ alquilo  $\text{C}_{1-12}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-}$ alquilo  $\text{C}_{1-12}$  y alquilo  $\text{C}_{1-12}$ ;

25 R1 y R2 son independientemente seleccionados de entre: alquilo  $\text{C}_{1-24}$ , arilo  $\text{C}_{6-10}$ , y un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse con un metal de transición;

R3 y R4 son independientemente seleccionados de entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-12}$ , alquil  $\text{C}_{1-12}\text{-O-}$ alquilo  $\text{C}_{1-12}$ , alquil  $\text{C}_{1-12}\text{-O-}$ arilo  $\text{C}_{6-10}$ , arilo  $\text{C}_{6-10}$ , hidroxialquilo  $\text{C}_{1-12}$  y  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ , en donde R5 es independientemente seleccionado de entre hidrógeno y alquilo  $\text{C}_{1-4}$  y n varía de 0 a 4; y

30 X es seleccionado de entre  $\text{C=O}$  y  $-\text{C}(\text{R}_6)_2$ , en donde y varía de 0 a 3 y cada R6 es independientemente seleccionado de entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxilo  $\text{C}_{1-12}$  y alquilo  $\text{C}_{1-12}$ .

En una realización, R1 y R2 son seleccionados de entre un heteroátomo capaz de coordinarse con un metal de transición,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  y  $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ . Más preferiblemente, al menos uno de R1 y R2 es un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse con un metal de transición, y en donde dicho grupo es piridin-2-ilo, opcionalmente sustituido con alquilo  $\text{C}_{1-12}$  o bencilo. Aún más preferiblemente, al menos uno de R1 y R2 es piridin-2-ilmetil y el otro es seleccionado de entre  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  y  $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ .

35

X es preferiblemente seleccionado de entre  $-\text{C=O}$  y  $-\text{C}(\text{OH})_2$ .

Preferiblemente, R3 y R4 son iguales y son seleccionados de entre  $-\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

40

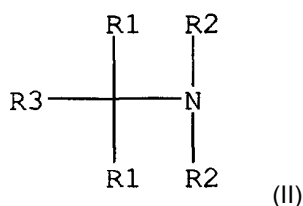
Un ligando preferido de acuerdo con la fórmula (I) es el 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-

biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (representado como N2py3o-C1). El complejo de hierro del mismo es representado como FeN2py3o-C1 y puede ser preparado del modo descrito en el Documento WO 02/48301.

5 Otros ejemplos de ligandos adecuados de acuerdo con la fórmula (I) son ligandos que difieren de N2py3o-C1 por tener cadenas alquílicas distintas de metilo en la posición 3, es decir, isobutilo (N2py3o-C4), n-hexilo (N2py3o-C6), n-octilo (N2py3o-C8), n-dodecilo (N2py3o-C12), n-tetradecilo (N2py3o-C14) y n-octadecilo (N2py3o-C18), y que pueden ser preparados de una manera análoga. También se describen ejemplos de ligandos tetradentados adecuados en el Documento WO 00/60045, y se describen ejemplos de ligandos pentadentados adecuados en los Documentos WO 02/48301 y WO 03/104379.

10 El ligando de fórmula (II)

El ligando de acuerdo con la fórmula (II) tiene la estructura siguiente:



en donde cada R1 y R2 representa independientemente  $-R^4-R^5$ , y

R3 representa hidrógeno, alquilo, arilo o arilalquilo opcionalmente sustituidos, o  $-R^4-R^5$ ,

15 representando independientemente cada  $R^4$  un enlace sencillo o un alquileo, alquenileno, oxialquileo, aminoalquileo, éter de alquileo, éster carboxílico o amida carboxílica opcionalmente sustituidos, y

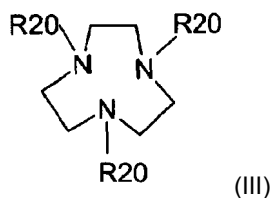
representando independientemente cada  $R^5$  un grupo aminoalquilo opcionalmente N-sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo.

20 Preferiblemente, en la fórmula, R1 representa piridin-2-ilo mientras que R2 representa piridin-2-il-metilo. Preferiblemente, cualquiera de R2 y R1 representa 2-amino-etilo, 2-[N-(m)etil]amino-etilo o 2-[N,N-di(m)etil]amino-etilo. Si está sustituido, R5 representa preferiblemente 3-metil-piridin-2-ilo. R3 representa preferiblemente hidrógeno, bencilo o metilo.

25 Los ligandos preferidos de acuerdo con la fórmula (II) son N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina, que se representa como N4Py y se describe en el Documento WO 95/34628, y N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, que se representa como MeN4py y se ha descrito en el Documento EP 0909809.

El ligando de fórmula (III)

El ligando de fórmula (III) tiene la estructura siguiente:



30 en donde cada R20 es seleccionado de entre grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de entre hidroxilo, alcoxilo, fenoxilo, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y  $N^+(R^{21})_3$ , en donde  $R^{21}$  es seleccionado de entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, arilalcanilo, arilalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, éter de alcanilo, éter de alquenilo, y  $-CY_2-R^{22}$ , en donde Y es independientemente seleccionado de entre H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  y  $C_3H_7$ , y  $R^{22}$  es independientemente seleccionado de entre grupos piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo opcionalmente sustituidos, y en donde al menos uno de los R20 es  $-CY_2-R^{22}$ .

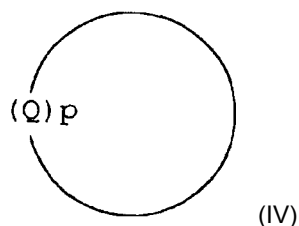
35

Preferiblemente,  $R^{22}$  es seleccionado de entre grupos piridin-2-ilo, imidazol-4-ilo, pirazol-1-ilo y quinolein-2-ilo opcionalmente sustituidos. Lo más preferiblemente,  $R^{22}$  es un piridin-2-ilo o un quinolein-2-ilo.

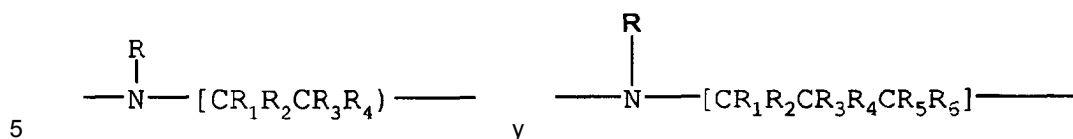
40

El ligando de fórmula (IV)

El ligando de fórmula (IV) tiene la estructura siguiente:



en donde Q es independientemente seleccionado de entre



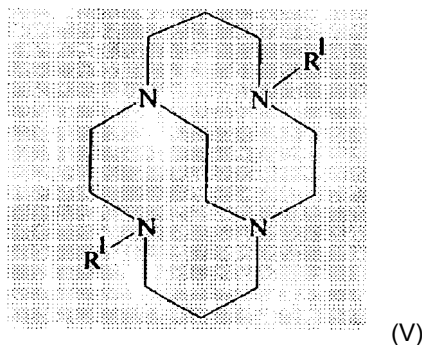
en donde p es 4, R es independientemente seleccionado de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, piridin-2-ilmetil y CH<sub>2</sub>COOH, o uno de los R está unido al N de otro Q por medio de un puente etilénico; y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son independientemente seleccionados de entre H, alquilo C<sub>1-12</sub> y alquil C<sub>1-12</sub>-hidroxilo.

10 Los ligandos preferidos de acuerdo con la fórmula (IV) son 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclám), 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Me4ciclám), 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (ciclén), 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Me4ciclén) y 1,4,7,10-tetrakis(piridina-2-ilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Pi4ciclén).

El ligando de fórmula (V)

El ligando de fórmula (V) tiene la estructura siguiente:

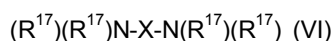


15 en donde R<sup>1</sup> es independientemente seleccionado de entre H y alquilo-, alquilarilo-, alqueno- o alquino-C<sub>1-20</sub> lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; y todos los átomos de nitrógeno de los anillos macropolicíclicos son capaces de coordinarse con metales de transición.

20 Preferiblemente, R<sup>1</sup> es metilo, lo que da lugar al ligando 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraaza-biciclo[6.6.2]hexadecano del cual se puede sintetizar el complejo [Mn(Bciclám)C12] de acuerdo con el Documento WO 98/39098. En el Documento WO 98/39098 también se describen otros ligandos adecuados de acuerdo con la fórmula (V).

El ligando de fórmula (VI)

El ligando de fórmula (VI) tiene la estructura siguiente:



25 en donde X es seleccionado de entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>C(OH)HCH<sub>2</sub>-; y cada R<sup>17</sup> es independientemente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de entre hidroxilo, alcoxilo, fenoxilo, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N<sup>+</sup>(R<sup>19</sup>)<sub>3</sub>, en donde R<sup>19</sup> es seleccionado de entre hidrógeno, alcanilo, alqueno-, arilalcanilo, arilalqueno-, oxialcanilo, oxialqueno-

aminoalcanilo, aminoalqueno, éter de alcanilo, éter de alqueno, y  $-CY_2R^{18}$ , en donde Y es independientemente seleccionado de entre H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  y  $C_3H_7$ , y  $R^{18}$  es independientemente seleccionado de un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo; y en donde al menos dos de los  $R^{17}$  son  $-CY_2R^{18}$ . Preferiblemente, tres de los  $R^{17}$  son  $-CY_2R^{18}$ .

El grupo dador de heteroátomo es preferiblemente piridinilo, opcionalmente sustituido con alquilo  $C_{1-12}$ .

Otros grupos dadores de heteroátomo preferidos son imidazol-2-ilo, 1-metil-imidazol-2-ilo, 4-metil-imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, 2-metil-imidazol-4-ilo, 1-metil-imidazol-4-ilo, benzoimidazol-2-ilo y 1-metil-benzoimidazol-2-ilo.

Los ejemplos de ligandos adecuados de acuerdo con la fórmula (VI) son N,N,N',N'-tetra(piridin-2-ilmetil)etilendiamina; N-metil-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-octil-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-octadecil-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-etil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-metil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-etil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-bencil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-bencil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-butil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-octil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-dodecil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-octadecil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N'-dimetil-N,N'-bis(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N'-di-etil-N,N',N'-tris(5-metil-imidazol-4-ilmetil)-di-etilentriammina; N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-hexil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-metil-N,N',N'-tris(benzoimidazol-2-ilmetil)etilendiamina; y N-(3-propan-1-ol)metil-N,N',N'-tris(benzoimidazol-2-ilmetil)etilendiamina. En el Documento WO 02/077145 se describen más ligandos adecuados de fórmula (VI).

Los ligandos más preferidos para uso en el proceso y la disolución de acelerador de acuerdo con la presente invención son ligandos de fórmula (I) y los ligandos siguientes:

5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraaza-biciclo[6.6.2]hexadecano, 5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraaza-biciclo[6.6.2]hexadecano, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,7,10-tetraazaciclododecano, 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano, 1,4,7,10-tetrakis(piridina-2-ilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano, N,N-bis(piridin-2-ilmetil)-bis(piridin-2-il)metilamina, N,N-bis(piridin-2-ilmetil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminooetano, N,N,N',N'-tetra(piridin-2-ilmetil)etilendiamina, N-metil-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-butil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-octil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-dodecil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-octadecil-N,N',N'-tris(piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-etil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-metil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-etil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-bencil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-bencil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamina; N-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N'-dimetil-N,N'-bis(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N'-di-etil-N,N',N'-tris(5-metil-imidazol-4-ilmetil)di-etilentriammina; N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-hexil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-metil-N,N',N'-tris(benzoimidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(3-propan-1-ol)metil-N,N',N'-tris(benzoimidazol-2-ilmetil)etilendiamina; 1,4-bis(quinolein-2-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(quinolein-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(quinolein-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-octil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-etil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclononano; 3,5-dimetil(pirazol-1-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclononano; 3,5-dimetil(pirazol-1-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclononano; 3,5-dimetil(pirazol-1-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano; 1,4,7-tris(quinolein-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano; y 1,4,7-tris(piridin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano.

La disolución de acelerador de acuerdo con la presente invención comprende uno o más disolventes orgánicos (también llamados agentes flegmatizantes). Los disolventes adecuados incluyen disolventes hidrocarbonados alifáticos, disolventes hidrocarbonados aromáticos y disolventes que llevan un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato o ácido carboxílico. Los ejemplos de disolventes adecuados son disolventes hidrocarbonados alifáticos tales como aguarrás mineral y aguarrás mineral inodoro (OMS; del inglés, o d o u r r a s s   m i n e r a l   s p i r i t); disolventes hidrocarbonados aromáticos tales como naftenos y mezclas de naftenos y parafinas; glicoles tales como etilenglicol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicol; isobutanol; pentanol; 1,2-dioximas; N-metil-pirrolidinona; N-etil-pirrolidinona; dimetilformamida (DMF); dimetilsulfóxido (DMSO); diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol (TxIB); compuestos que contienen fósforo tales como fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP; del inglés, t r i e t h y l   p h o s p h a t e), fosfito de dibutilo y fosfito de trietilo; ésteres tales como maleato de dibutilo, succinato de dibutilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetoacetato de metilo,

5 acetoacetato de etilo, monoésteres y diésteres del ácido cetoglutárico, piruvatos, y ésteres del ácido ascórbico tales como el palmitato ascórbico; 1,3-dicetonas y aldehídos, en particular acetil-acetona, benzoin-acetona y dibenzoin-metano; monoésteres y diésteres, más en particular malonato de dietilo y succinatos; 1,2-dicetonas, en particular diacetilo y glicoxal; butil-dioxitol (también conocido como éter monobutilico de dietilenglicol, de fórmula  $n\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ); alcohol bencílico, y alcoholes grasos.

Son disolventes preferidos el fosfato de trietilo, el fosfato de dibutilo, el etilenglicol, el dietilenglicol, el polietilenglicol, la N-metilpirrolidona, el acetato de etilo y el acetato de butilo. También se puede emplear una mezcla de dos o más de los disolventes anteriormente mencionados.

10 La disolución de acelerador comprende preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, y preferiblemente menos de 95% en peso, más preferiblemente menos de 90% en peso, de disolvente con respecto al peso total de la disolución de acelerador.

15 La disolución de acelerador de acuerdo con la presente invención puede contener opcionalmente uno o más promotores, agua, agentes reductores, aditivos y/o cargas. Se prefiere la presencia de un promotor, aunque no sea esencial, porque permite que se utilice el complejo de hierro en cantidades sólo pequeñísimas, lo que hace que el proceso de la presente invención y la disolución de acelerador sean más económicamente atractivos.

Hay dos clases importantes de promotores: aminas y sales de carboxilato metálico.

20 Los ejemplos de aminas adecuadas son aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilamina, dietilamina y N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), poliaminas tales como 1,2-(dimetilamina)etano, aminas secundarias tales como dietilamina, y aminas etoxiladas tales como trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietanolamina (DETA) y monoetanolamina. Los ejemplos de sales de carboxilato metálico adecuadas son los 2-etilhexanoatos, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos y naftenatos de los metales alcalinos Na, K, Li, Ba y Cs, y de Ce, Mg, Ca, Zn, Cu, Ni, Mn, Sn, Cr, Au, Ag, Pd y Pt.

25 Los promotores se pueden añadir a la disolución de acelerador como tales o se pueden formar *in situ*. Por ejemplo, se pueden preparar *in situ* 2-etilhexanoatos de metal alcalino en la disolución de acelerador después de la adición del hidróxido de metal alcalino y el ácido 2-etilhexanoico a la disolución.

Si está/están presente(s) uno o más estabilizadores en la disolución de acelerador, su cantidad es preferiblemente al menos 0,01% en peso, más preferiblemente al menos 0,1% en peso, y preferiblemente no más de 20% en peso, más preferiblemente no más de 10% en peso, con respecto al peso total de la disolución de acelerador.

30 Son ejemplos de agentes reductores el ácido ascórbico, el formaldehído-sulfoxilato de sodio (SFS; del inglés, sodium formaldehyde sulphoxylate), azúcares reductores tales como la glucosa y la fructosa, el ácido oxálico, fosfinas, fosfitos, nitritos orgánicos o inorgánicos, sulfitos orgánicos o inorgánicos, sulfuros orgánicos o inorgánicos, mercaptanos, aminas y aldehídos, y mezclas de los mismos. El ácido ascórbico, expresión que en esta memoria descriptiva incluye el ácido L-ascórbico y el ácido D-isoascórbico, es el agente reductor preferido.

35 Si está presente un agente reductor en la disolución de acelerador, está preferiblemente presente en una cantidad superior a 0,1% en peso, preferiblemente de al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente de al menos 5%. Está preferiblemente presente en una cantidad inferior a 30% en peso, más preferiblemente inferior a 20% en peso, con respecto al peso total de la disolución de acelerador.

40 La disolución de acelerador puede comprender opcionalmente agua. Si está presente, el contenido de agua de la disolución es preferiblemente al menos 0,01% en peso y más preferiblemente al menos 0,1% en peso. El contenido de agua es preferiblemente no superior a 50% en peso, más preferiblemente no superior a 40% en peso, más preferiblemente no superior a 20% en peso, aún más preferiblemente no superior a 10% en peso, y lo más preferiblemente no superior a 5% en peso, con respecto al peso total de la disolución de acelerador.

45 La disolución de acelerador se puede preparar simplemente mezclando los ingredientes, opcionalmente con operaciones de calentamiento y/o mezclado intermedias. No hay un orden específico de adición que se haya de aplicar.

50 La invención también se refiere al uso de una disolución de acelerador de acuerdo con la presente invención para curar resinas curables usando un peróxido. Son ejemplos de resinas curables adecuadas las resinas de (met)acrilato, las resinas de poliéster insaturado (UP; del inglés, unsaturated polyester) y las resinas vinílicas. En tales procesos de curado, una práctica común es empezar con una mezcla de la resina de poliéster insaturado o de éster vinílico y un compuesto monómero etilénicamente insaturado. Dichas mezclas son comercialmente asequibles.

55 El curado se inicia generalmente añadiendo la disolución de acelerador y el peróxido a dicha mezcla. Una vez que se han añadido tanto el peróxido como la disolución de acelerador a la resina curable, la mezcla resultante es mezclada y dispersada. El proceso de curado puede ser llevado a cabo a cualquier temperatura desde -15 °C hasta 250 °C dependiendo del sistema de iniciador, el sistema de acelerador, los compuestos para adaptar la velocidad de curado, y la composición de resina que se va a curar. El proceso puede ser llevado a cabo a temperaturas de hasta

180 °C, más preferiblemente de hasta 150 °C, lo más preferiblemente de hasta 100 °C. Preferiblemente, se lleva a cabo a temperaturas ambientales.

5 El proceso de curado se aplica comúnmente en aplicaciones tales como moldeado a mano, moldeado por pulverización, devanado de filamentos, moldeado por transferencia de resina, infusión de resina, inyección de resina, revestimientos (por ejemplo, "gel-coat" y revestimientos estándares), producción de insignias, moldeo centrífugo, láminas acanaladas o paneles planos, sistemas de entubado no ajustado, fregaderos a través del vertimiento de compuestos, SMC, BMC, técnicas de pultrusión, y similares.

10 La disolución de acelerador puede ser añadida a la resina o a una premezcla de resina y monómero. También puede ser premezclada con el monómero opcional antes de su adición a la resina. El peróxido puede ser añadido directamente a la mezcla de resina, disolución de acelerador y monómero opcional. Sin embargo, el peróxido puede ser también mezclado primero con el monómero o la resina antes de que se añada la disolución de acelerador. Se ha de tener cuidado en no premezclar el peróxido y la disolución de acelerador ya que esto sería peligroso.

15 De esta manera se pueden curar diversos tipos de resinas. Estas resinas incluyen resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturado (UP), resinas de éster vinílico, resinas de (met)acrilato, poliuretanos y resinas epoxídicas. Las resinas preferidas son las resinas de (met)acrilato, las resinas de UP y las resinas de éster vinílico.

Las resinas de UP adecuadas que se van a curar mediante el proceso de la presente invención son las llamadas resinas orto, resinas iso, resinas iso-npg y resinas de dicitopentadieno (DCPD). Son ejemplos de dichas resinas las resinas de tipo maleico, fumárico, alílico, vinílico y epoxídico, las resinas de bisfenol A, las resinas tereftálicas y las resinas híbridas.

20 Las resinas de éster vinílico incluyen resinas de acrilato, basadas, por ejemplo, en metacrilato, diacrilato, dimetacrilato, y oligómeros de los mismos.

25 Si se desea, la resina curable puede ser combinada con uno o más monómeros reactivos etilénicamente insaturados. Los monómeros reactivos etilénicamente insaturados preferidos incluyen estireno y derivados de estireno tales como  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, indeno, divinilbenceno, vinilpirrolidona, vinilsiloxano, vinilcaprolactama y estilbena, pero también ftalato de dialilo, dibencilideno-acetona, alilbenceno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos alílicos que se utilizan para aplicaciones ópticas [tal como di(etilenglicol)-carbonato de dialilo], y mezclas de los mismos.

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

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

40 Los peróxidos adecuados para las resinas curables incluyen peróxidos inorgánicos y peróxidos orgánicos, tales como los peróxidos de cetona, peroxiésteres, peróxidos de diarilo, peróxidos de dialquilo y peroxidicarbonatos convencionalmente utilizados, pero también peroxicarbonatos, peroxicetales, hidroperóxidos, peróxidos de diacilo y peróxido de hidrógeno. La persona experta entenderá que estos peróxidos se pueden combinar con aditivos convencionales, por ejemplo, con agentes flegmatizantes, tales como ésteres hidrófilos y disolventes hidrocarbonados.

45 La cantidad de peróxido que se va a utilizar en el proceso de curado es preferiblemente al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, y lo más preferiblemente al menos 1% en peso. La cantidad de peróxido es preferiblemente no superior a 8% en peso, más preferiblemente no superior a 5% en peso, lo más preferiblemente no superior a 2% en peso, con respecto al peso de la resina.

En el proceso de curado de acuerdo con la invención se pueden emplear otros aditivos opcionales, tales como promotores, cargas, fibras de vidrio, pigmentos, inhibidores y promotores.

Ejemplos

50 Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos A-B

Se prepararon diferentes disoluciones de acelerador mezclando los ingredientes enumerados en la Tabla 1. El complejo de hierro utilizado fue hierro complejoado con el ligando de acuerdo con la fórmula (I) en donde R = H, R1 = piridin-2-ilmetilo, R2 = metilo, R3 = R4 = CH<sub>2</sub>C(O)OCH<sub>3</sub>, y X = C=O. El promotor utilizado fue 2-etilhexanoato de potasio.



Se usaron las disoluciones de acelerador - disolución a 0,5 pcr (por cien de resina) - para curar una resina de poliéster insaturado basada en ácido ortoftálico (resina Palatal® P6, de DSM) a 20 °C con peróxido de metil-etil-cetona a 2 pcr (Butanox® M50, de AkzoNobel).

5 Se analizó el curado mediante el método de la Society of Plastic Institute (SPI, método F/77.1; asequible de Akzo Nobel Polymer Chemicals). Este método implica la medición de la temperatura máxima del proceso exotérmico, el tiempo hasta la temperatura máxima y el tiempo de gelificación. De acuerdo con este método, se vertieron 25 g de una mezcla que comprendía 100 partes de resina, 2 partes de peróxido y la disolución de acelerador en un tubo de ensayo y se colocó un termopar en el centro del tubo a través del cierre. Luego se colocó el tubo de vidrio en un  
10 baño de aceite mantenido a 20 °C y se midió la curva de tiempo-temperatura. A partir de la curva se calcularon los parámetros siguientes:

Tiempo de gelificación (TG) = el tiempo transcurrido, en minutos, entre el inicio del experimento y 5,6 °C por encima de la temperatura del baño.

Tiempo hasta el máximo (THM) = el tiempo transcurrido entre el inicio del experimento y el momento en que se alcanza la temperatura máxima.

15 Máximo del proceso exotérmico (MPE) = la temperatura máxima que se alcanza.

Los resultados se enumeran a continuación en la Tabla 1 y muestran que las disoluciones de acelerador de acuerdo con la presente invención aceleran realmente el curado en comparación con las disoluciones que sólo comprenden el complejo de hierro.

Tabla 1

	Ej. A	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. B
Disolución de complejo de Fe (% en peso)*	33,3	30	30	30	30	100
Cloruro de Cu(I) (% en peso)			0,5	0,3	0,25	
Acetato de Mn(II)-4 aq (% en peso)		0,7		0,4		
Acetilacetato de Mn(III) (% en peso)					0,2	
Poliethylenglicol (% en peso)	66,7	60	60	60		
Dietil-acetoacetamida (% en peso)			4,0	2,0	2,0	
Fosfato de dibutilo (% en peso)			1,0	0,5	20,2	
Dietilenglicol (% en peso)					46,0	
Éter monobutílico de dietilenglicol (% en peso)		6,4	2,0	4,0		
Ácido 2-etilhexanoico (% en peso)		1,5		0,8		
Dietanolamina (% en peso)		1,0	2,5	1,8	1,2	
2,2'-bipiridina (% en peso)		0,4		0,2	0,15	
Total	100	100	100	100	100	100
TG (min)	10,5	7,4	7,1	2,1	6,1	19,1
THM (min)	19,5	13,5	13,3	4,5	11,3	30,3
MPE (°C)	113	168	168	188	178	86

20 \* Esta disolución (Borchi® OXY-Coat) contiene complejo de Fe al 1% en peso, equivalente a Fe al 0,08% en peso, en propilenglicol.

Ejemplos 5-6 y Ejemplos Comparativos C-D

Se repitieron el Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo B salvo por que se utilizaron 0,25 y 1,0 pcr de la disolución de acelerador. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2.

25

# ES 2 469 168 T3

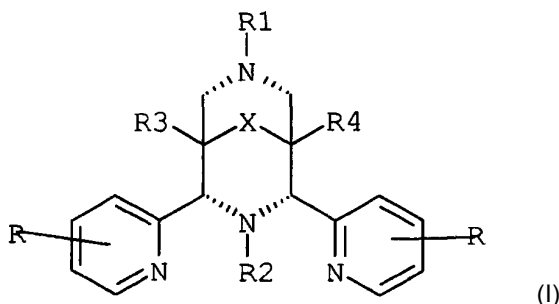
Tabla 2

Nº de ejemplo	Disolución del Ej. 4			Disolución del Ej. B		
	5	4	6	C	B	D
Disolución de acelerador (pcr)	0,25	0,5	1,0	0,25	0,5	1,0
TG (min)	14,1	6,1	4,2	39,0	19,1	10,2
THM (min)	27,4	11,3	7,57	56,2	30,3	17,3
MPE (°C)	74	178	183	45	86	159

## REIVINDICACIONES

1. Una disolución de acelerador que comprende (i) al menos un disolvente orgánico, (ii) una sal de manganeso, una sal de cobre, o una combinación de las mismas, y (iii) un complejo de hierro con un ligando dador de nitrógeno tetradentado, pentadentado o hexadentado de acuerdo con cualquiera de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI),

- teniendo el ligando de fórmula (I) la estructura siguiente:



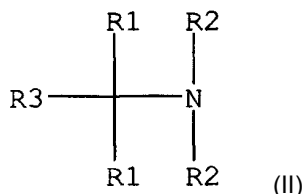
en donde cada R es independientemente seleccionado de entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquil C<sub>1-12</sub>-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C<sub>1-12</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo C<sub>1-12</sub> y alquilo C<sub>1-12</sub>;

10 R1 y R2 son independientemente seleccionados de entre: alquilo C<sub>1-24</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, y un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse con un metal de transición;

R3 y R4 son independientemente seleccionados de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub>, alquil C<sub>1-12</sub>-O-alquilo C<sub>1-12</sub>, alquil C<sub>1-12</sub>-O-arilo C<sub>6-10</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1-12</sub> y -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sub>5</sub>, en donde R<sub>5</sub> es independientemente seleccionado de entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-4</sub> y n varía de 0 a 4; y

15 X es seleccionado de entre C=O y -[C(R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sub>y</sub>, en donde y varía de 0 a 3 y cada R<sub>6</sub> es independientemente seleccionado de entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxilo C<sub>1-12</sub> y alquilo C<sub>1-12</sub>.

- teniendo el ligando de fórmula (II) la estructura siguiente:



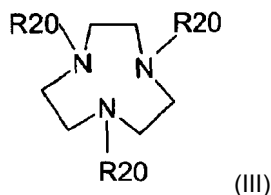
en donde cada R1 y R2 representa independientemente -R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>, y

20 R3 representa hidrógeno, alquilo, arilo o arilalquilo opcionalmente sustituidos, o -R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>,

representando independientemente cada R<sup>4</sup> un enlace sencillo o un alquileno, alquilenilo, oxialquileno, aminoalquileno, éter de alquileno, éster carboxílico o amida carboxílica opcionalmente sustituidos, y

representando independientemente cada R<sup>5</sup> un grupo aminoalquilo opcionalmente N-sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo;

- teniendo el ligando de fórmula (III) la estructura siguiente:



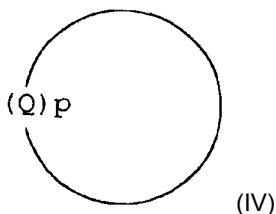
en donde cada R20 es seleccionado de entre grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de entre hidroxilo, alcoxilo, fenoxilo, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N<sup>+</sup>(R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>, en donde R<sup>21</sup> es seleccionado

30

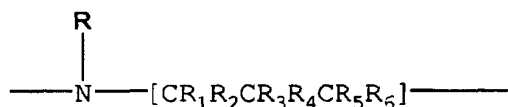
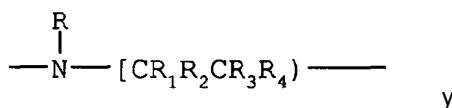
de entre hidrógeno, alcanoilo, alquenoilo, arilalcanoilo, arilalquenoilo, oxialcanoilo, oxialquenoilo, aminoalcanoilo, aminoalquenoilo, éter de alcanoilo, éter de alquenoilo, y  $-CY_2-R^{22}$ , en donde Y es independientemente seleccionado de entre H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  y  $C_3H_7$ , y  $R^{22}$  es independientemente seleccionado de entre grupos piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo opcionalmente sustituidos, y en donde al menos uno de los  $R_{20}$  es  $-CY_2-R^{22}$ ;

5

- teniendo el ligando de fórmula (IV) la estructura siguiente:



en donde Q es independientemente seleccionado de entre

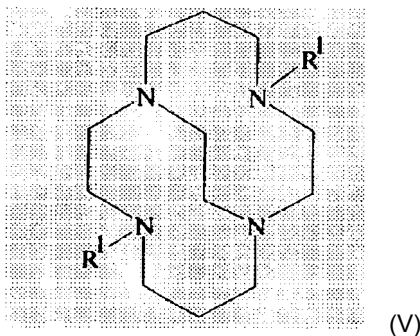


10

en donde p es 4, R es independientemente seleccionado de entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-12}$ ,  $CH_2CH_2OH$ , piridin-2-ilmetilo y  $CH_2COOH$ ; y

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  y  $R_6$  son independientemente seleccionados de entre H, alquilo  $C_{1-12}$  y alquil  $C_{1-12}$ -hidroxilo;

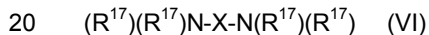
- teniendo el ligando de fórmula (V) la estructura siguiente:



15

en donde  $R^1$  es independientemente seleccionado de entre H y alquilo-, alquilarilo-, alquenoilo- o alquinoilo- $C_{1-20}$  lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; y todos los átomos de nitrógeno de los anillos macropolíclicos son capaces de coordinarse con metales de transición;

- teniendo el ligando de fórmula (VI) la estructura siguiente:



en donde X es seleccionado de entre  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$  y  $-CH_2C(OH)HCH_2-$ ; y cada  $R^{17}$  es independientemente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de entre hidroxilo, alcoxilo, fenoxilo, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y  $N^+(R^{19})_3$ , en donde  $R^{19}$  es seleccionado de entre hidrógeno, alcanoilo, alquenoilo, arilalcanoilo, arilalquenoilo, oxialcanoilo, oxialquenoilo, aminoalcanoilo, aminoalquenoilo, éter de alcanoilo, éter de alquenoilo, y  $-CY_2-R^{18}$ , en donde Y es independientemente seleccionado de entre H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  y  $C_3H_7$ , y  $R^{18}$  es independientemente seleccionado de un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo; y en donde al menos dos de los  $R^{17}$  son  $-CY_2-R^{18}$ .

25

2. La disolución de acelerador según la Reivindicación 1, en donde el complejo de hierro comprende un ligando dador de nitrógeno según la fórmula (I).
3. La disolución de acelerador según la Reivindicación 1 o 2, en donde la sal de manganeso es seleccionada de entre cloruro de Mn(II), nitrato de Mn(II), sulfato de Mn(II), lactato de Mn(II), 2-etilhexanoato de Mn(II), octanoato de Mn(II), nonanoato de Mn(II), heptanoato de Mn(II), neodecanoato de Mn(II), naftenato de Mn(II) y acetato de Mn(II).
- 5 4. La disolución de acelerador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de cobre es seleccionada de entre acetato de Cu(II), cloruro de Cu(I), octanoato de Cu(II), nonanoato de Cu(II), heptanoato de Cu(II), neodecanoato de Cu(II) y naftenato de Cu(II).
- 10 5. La disolución de acelerador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende tanto una sal de cobre como una sal de manganeso.
6. La disolución de acelerador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un promotor seleccionado de entre aminas y carboxilatos metálicos.
- 15 7. La disolución de acelerador según la Reivindicación 6, en donde el promotor es seleccionado del grupo que consiste en trietilamina, dimetilnilina, dietilnilina, N,N-dimetil-p-toluidina, 1,2-(dimetilamina)etano, dietilamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietanolamina, monoetanolamina, y los 2-etilhexanoatos, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos y naftenatos de Na, K, Li, Ba, Cs, Ce, Mg, Ca, Zn, Cu, Ni, Mn, Sn, Cr, Au, Ag, Pd y Pt.
- 20 8. La disolución de acelerador según cualquiera de las Reivindicaciones 1-7, en donde el complejo de hierro está presente en una cantidad de 0,01-10% en peso de Fe con respecto al peso total de la disolución de acelerador.
9. La disolución de acelerador según cualquiera de las Reivindicaciones 1-8, en donde la sal de manganeso está presente en una cantidad de 0,01-10% en peso con respecto al peso total de la disolución de acelerador.
10. La disolución de acelerador según cualquiera de las Reivindicaciones 1-9, en donde la sal de cobre está presente en una cantidad de 0,01-10% en peso con respecto al peso total de la disolución de acelerador.
- 25 11. Uso de una disolución de acelerador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes para curar una resina curable.
12. Un uso según la Reivindicación 11, en donde la resina curable es una resina de poliéster insaturado, una resina de (met)acrilato o una resina de éster vinílico.
- 30 13. Un uso según la Reivindicación 12, en donde la resina es seleccionada del grupo que consiste en resinas orto, resinas iso, resinas iso-npg, resinas de acrilato y resinas de dicitopentadieno (DCPD), más en particular resinas de tipo maleico, fumárico, alílico, vinílico y epoxídico, resinas de bisfenol A, resinas tereftálicas, resinas híbridas, y resinas basadas en metacrilato, diacrilato, dimetacrilato, y oligómeros de los mismos.
14. Un uso según cualquiera de las Reivindicaciones 11-13, en donde se añaden uno o más monómeros etilénicamente insaturados a la resina curable.