

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 991**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/00** (2006.01)

**C08K 5/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2011** **E 11700697 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014** **EP 2521750**

54 Título: **Líquidos curables**

30 Prioridad:

**06.01.2010 EP 10150166**

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

**13.10.2014**

73 Titular/es:

**OMG UK TECHNOLOGY LIMITED (100.0%)**  
**Floor 5, 100 Wood Street**  
**London EC2V 7EX, GB**

72 Inventor/es:

**HAGE, RONALD y**  
**REICHERT, RICHARD ALLEN, JR.**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 506 991 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**

Líquidos curables

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 **[0001]** La presente invención se refiere al curado y endurecimiento de líquidos. En particular, la presente invención se refiere a aceleradores para el curado de resinas de poliéster insaturado, resinas viniléster y resinas acrílicas en conjunción con iniciadores de tipo peróxido. Los aceleradores se basan en complejos de hierro o manganeso de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado. También se dan a conocer composiciones de resina curables que incluyen los aceleradores anteriores y un proceso de curado para emplear dichos aceleradores. Estas composiciones de resina presentan buenas propiedades de curado y no contienen aceleradores de cobalto. La presente invención se refiere además a recubrimientos de gel y materiales compuestos moldeados preparados a partir de dichas resinas de poliéster insaturado, viniléster y acrílicas.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15 **[0002]** Las resinas termoestables, lo que incluye las de poliéster insaturado y las viniléster, se emplean comúnmente en una variedad de fabricaciones, como por ejemplo materiales de vaciado, materiales reforzados con fibras y revestimientos. Normalmente, estas resinas se disuelven en un monómero vinílico insaturado, como el estireno, para facilitar la reticulación (curado) y reducir la viscosidad. La resina se cura con un iniciador de tipo peróxido por medio de un mecanismo de copolimerización de radicales libres para formar un artículo sólido. Los aceleradores se usan para promover la descomposición de los peróxidos.

20 **[0003]** El documento WO 2008003496 da a conocer una composición de resina que comprende una resina de poliéster insaturado o una resina viniléster, un compuesto de manganeso y un compuesto que contiene tiol y un compuesto de peróxido de fórmula ROOH, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

25 **[0004]** El documento WO 2008003495 da a conocer una composición de resina de poliéster insaturado que comprende una resina de poliéster insaturado, un compuesto de manganeso, un compuesto 1,3-dioxo y una base; siendo la composición de resina curable con un peróxido.

**[0005]** El documento WO 2008003492 da a conocer composiciones de resina que comprenden una resina de poliéster insaturado o una resina viniléster, un compuesto de peróxido, una sal metálica, p. ej. de hierro o manganeso, como acelerador y una base.

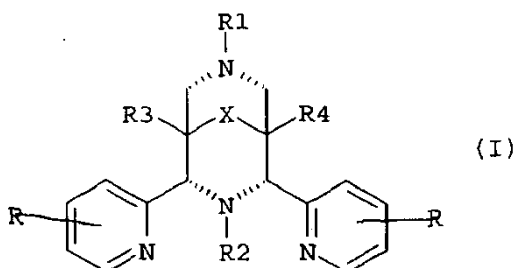
**SUMARIO DE LA INVENCION**

30 **[0006]** Hemos encontrado que unos compuestos activos de hierro y manganeso están activos como aceleradores primarios en concentraciones relativamente bajas para el curado de resina(s) insaturada(s) en presencia de un peróxido. Ello permite reducir el uso o prescindir de aceleradores de cobalto tóxicos. Asimismo, la composición curable presenta una menor perturbación de color y depende menos de la temperatura para facilitar el curado.

35 **[0007]** La invención es particularmente aplicable a medios curables que requieren cantidades reducidas de acelerantes de cobalto mientras funcionen de manera efectiva, y de hecho la presente invención permite prescindir de un acelerante de cobalto.

**[0008]** En un primer aspecto, la presente invención ofrece un medio curable líquido que comprende:

- 40 (i) de 5 a 95 % en peso de una resina insaturada;
- (ii) de 0,001 a 10 % en peso de un peróxido;
- (iii) de 0,00001 y 0,02 % en peso, % con respecto a un metal de un acelerador primario, donde el acelerador primario es un complejo de hierro o manganeso de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, donde el ligando se selecciona del grupo que consiste en:



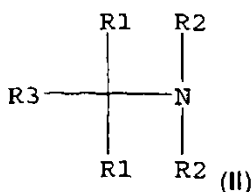
donde cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre:

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y

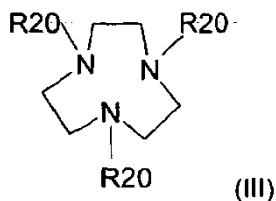
un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>5</sup>

donde R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, n es de 0 a 4, y sus mezclas; y X se selecciona entre C=O, -[C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]<sub>y</sub>- donde y es de 0 a 3 y cada R<sup>6</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

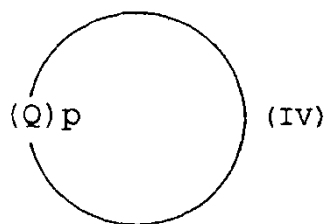


donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> representa independientemente -R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>,

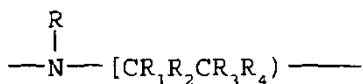
R<sup>3</sup> representa hidrógeno, un grupo opcionalmente sustituido alquilo, arilo o arilalquilo o -R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>, cada R<sup>4</sup> representa independientemente un enlace simple o un grupo opcionalmente sustituido alquileno, alquenilino, oxialquileno, aminoalquileno, éter alquileno, éster carboxílico o amida carboxílica, y cada R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo aminoalquilo opcionalmente N-sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo;



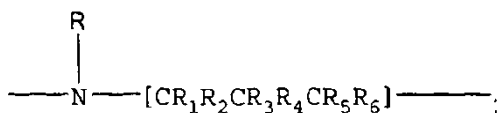
donde cada R<sup>20</sup> se selecciona entre: un grupo alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituido con un sustituyente seleccionado entre hidroxi, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N<sup>+</sup>(R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>, donde R<sup>21</sup> se selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, arilalcanilo, arilalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, éter alcanilo, éter alquenilo y -CY<sub>2</sub>-R<sup>22</sup>, donde Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y R<sup>22</sup> se selecciona independientemente entre un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo, y donde al menos uno de R<sup>20</sup> es un -CY<sub>2</sub>-R<sup>22</sup>;



donde: Q se selecciona independientemente entre:



y

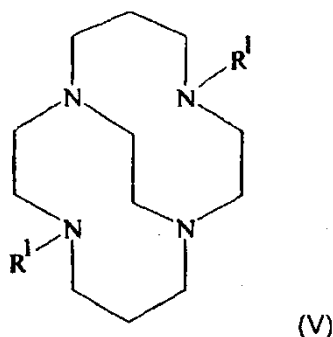


5

p es 4;

R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, piridin-2-ilmetil y CH<sub>2</sub>COOH; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

10



donde «R<sup>1</sup>» se selecciona independientemente entre H y alquilo, alquilarilo, alquenilo o alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; y todos los átomos de nitrógeno en los anillos macropolicíclicos están coordinados con el metal de transición;

15



donde:

X se selecciona entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C(OH)HCH<sub>2</sub>-; y,

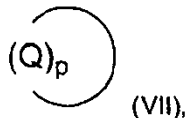
R<sup>17</sup> representa independientemente un grupo seleccionado entre: R<sup>17</sup> y grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N<sup>+</sup>(R<sup>19</sup>)<sub>3</sub>, donde R<sup>19</sup> se selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, ariloalcanilo, ariloalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, éter alcanilo, éter alquenilo y -CY<sub>2</sub>-R<sup>18</sup>, donde Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y R<sup>18</sup> se selecciona independientemente entre un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado

20

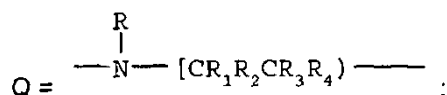
25

entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo and tiazolilo;

y donde al menos dos de R<sup>17</sup> son -CY<sub>2</sub>-R<sup>18</sup>; y



5                    donde:



p es 3;

10                    cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH, y piridin-2-ilmetil o una R es un puente de etileno a un átomo de nitrógeno >NR de una Q de un segundo ligando de fórmula (VII); R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquihidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

**[0009]** Según las formas de realización particulares del primer aspecto de la invención, el acelerador primario es un complejo de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, donde el ligando se selecciona del grupo que consiste en ligandos de fórmulas (I) a (VI).

15                    **[0010]** Según otras formas de realización del primer aspecto de la invención, el acelerador primario es un complejo de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, donde el ligando se selecciona del grupo que consiste en ligandos de fórmulas (I) a (VII), donde el acelerador primario es un complejo de manganeso en aquellos casos en que el ligando es de fórmula (VII).

20                    **[0011]** En otro aspecto, la presente invención ofrece un método para proporcionar el medio curable líquido por medio de la mezcla del acelerador primario, la resina y el peróxido. El acelerador primario es más preferiblemente añadido en forma de solución en un disolvente polar.

25                    **[0012]** En un aspecto adicional, la presente invención ofrece el medio líquido curado, es decir, un medio curable líquido según el primer aspecto de la invención, que incluye las formas de realización particulares del mismo definidas en el presente documento, donde el medio curable líquido se cura. Así, según este aspecto, se ofrece una resina curada que se obtiene por medio del curado de un medio curable líquido según el primer aspecto de la invención.

30                    **[0013]** Preferiblemente, el medio curable líquido comprende menos de un 0,01 % en peso de cobalto, % en peso con respecto a un metal, más preferiblemente menos de un 0,005, siendo lo más preferible menos de un 0,0001 % en peso. Idealmente, el medio curable líquido no contiene cobalto, es decir, el medio curable líquido es sin cobalto.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La resina

35                    **[0014]** El medio curable líquido comprende de entre alrededor de 5 a alrededor de 95 % en peso de una resina insaturada. En algunas formas de realización, el medio curable líquido comprende de entre alrededor de 10 a alrededor de 95 % en peso de la resina insaturada.

40                    **[0015]** La resina de poliéster insaturado o la resina viniléster tal y como está comprendida en la resina puede que se seleccione de manera apropiada entre la resina de poliéster insaturado o la resina viniléster tal y como son bien conocidas en la técnica. La resina comprende un diluyente reactivo que sirve para la reticulación. Ejemplos de resina de poliéster insaturado o de resinas viniléster que se van a utilizar en composiciones de resina de la presente invención se subdividen en distintas categorías tal y como se enumeran a continuación.

- (1) Resinas orto: se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, o bisfenol A hidrogenado. Comúnmente, las derivadas de 1,2-propilenglicol se utilizan en combinación con un diluyente reactivo como el estireno.
- (2) Resinas iso: se suelen preparar a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y los glicoles. Estas resinas puede que contengan normalmente un nivel mayor de diluyente reactivo que las resinas orto.
- (3) Fumaratos de bisfenol A: se basan en bisfenol A etoxilado y ácido fumárico.
- (4) Clorédicas: son resinas preparadas a partir de cloro o bromo que contienen anhídridos o fenoles en la preparación de resinas UP.
- (5) Resinas viniléster: son resinas que se utilizan en gran parte debido a su resistencia hidrolítica y sus excelentes propiedades mecánicas, que presentan centros insaturados solo en la posición final, introducidos por reacciones de resinas epoxi con ácido (met)acrílico. Tipos comunes de resinas epoxi incluyen bisfenol A, novalac, tetrafeniletano, cicloalifática, tetrabromobisfenol A, etc.

**[0016]** Similares a las resinas iso y resinas orto son las resinas de poliéster insaturado que contienen ácido tereftálico. Además de estas clases de resinas, las también llamadas resinas de dicitopentadieno (DCPD) pueden identificarse como resina de poliéster insaturado.

**[0017]** En el presente texto, una resina viniléster es una resina funcional de (met)acrilato. Asimismo, la clase de resinas de viniléster-uretano (también llamadas resinas de metacrilato de uretano) pueden identificarse como resinas viniléster. Preferiblemente, la resina viniléster que se utiliza en la presente invención es una resina que se obtiene por medio de la esterificación de una resina epoxi con un ácido (met)acrílico o una (met)acrilamida.

**[0018]** Todas estas resinas, tal y como se usen apropiadamente en el contexto de la presente invención, puede que se modifiquen de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, p. ej. para obtener un índice de acidez, un índice de hidroxilo o un índice de anhídrido menor o para volverse más flexibles gracias a la inserción de unidades flexibles en la cadena principal, etc.

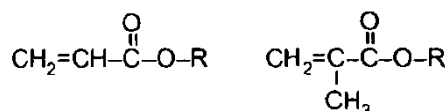
**[0019]** Asimismo, puede que otros grupos reactivos curables por medio de reacción con peróxidos estén presentes en las resinas, como por ejemplo grupos reactivos derivados del ácido itacónico, del ácido citracónico y grupos alílicos, etc. En consecuencia, las resinas de poliéster insaturado o las resinas viniléster utilizadas en la presente invención puede que contengan disolventes. Los disolventes puede que sean inertes al sistema de la resina o puede que sean reactivos con este en el proceso de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Ejemplos de disolventes reactivos apropiados son el estireno, el tolueno de vinilo, el divinilbenceno, el metacrilato de metilo, el ftalato dialílico, el  $\alpha$ -metilo estireno, el cianurato de trialilo, los (met)acrilatos, la N-vinilpirrolidona y la N-vinilcaprolactama. También se emplean mezclas de los disolventes reactivos, en especial con estireno. La proporción de estireno y/u otro diluyente reactivo puede que llegue hasta el 60 % de la composición de resina, pero normalmente se sitúa entre el 25 % y el 35 %.

**[0020]** Las resinas de poliéster insaturado y las resinas viniléster tal y como se están utilizando en el contexto de la presente invención puede que sean de cualquier tipo de dichas resinas, pero preferiblemente se seleccionan entre el grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas y resinas ortoftálicas y resinas viniléster o mezclas de estas.

**[0021]** La composición de resina según la invención presenta preferiblemente un índice de acidez que oscila entre 0,001-300 mg KOH/g de composición de resina. En el presente texto, el índice de acidez de la composición de resina se determina por titulación según la norma ISO 2114-2000. Preferiblemente, el peso molecular de la resina de poliéster insaturado oscila entre 500 a 200,000 g/mol. En el presente texto, el peso molecular de la resina se determina mediante una cromatografía de filtración por gel según la norma ISO 13885-1. Las composiciones de resina según la presente invención contienen por lo general menos de un 5 % en peso de agua.

**[0022]** La resina acrílica, tal y como se comprende en las composiciones de resina según la presente invención, puede que se seleccione de manera apropiada entre resina acrílica termoestable o resina acrílica modificada tal y como son bien conocidas en la técnica. Ejemplos de resina acrílica o resinas acrílicas modificadas que se van a utilizar en composiciones de resina de la presente invención se enumeran a continuación.

Resinas acrílicas: basadas en monómeros acrílicos que normalmente contienen o funcionalidad de acrilato o bien funcionalidad de metacrilato de las estructuras generales:



- 5 donde R puede ser aromático o alifático y también contener alcanos, éteres o ésteres lineales, ramificados o cíclicos. Los monómeros acrílicos, también llamados monómeros de éster acrílico y de éster metacrílico, se sintetizan normalmente a partir de ácido acrílico o ácido metacrílico y alcoholes. Además de las cadenas laterales estándar, se puede añadir una funcionalidad especial a los monómeros de éster (met)acrílico mediante el uso del alcohol funcional apropiado. Ejemplos de ello incluyen metacrilato de glicidilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilamida de N- hidroximetilo, metacrilamida de N-hidroximetilo, etc., así como (met)acrilatos de hidroxilo a partir de ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos.
- 10 **[0023]** También incluidos con monómeros funcionales se encuentran tipos carboxilo como el ácido metacrílico, el ácido acrílico y el ácido itacónico, así como tipos multifuncionales como dimetacrilato de 1,4-butileno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,6 hexandiol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano etoxilado, etc.
- 15 **[0024]** Las resinas acrílicas también pueden utilizar acrilatos oligoméricos, que son uretanos acrilatados, epoxis, poliésteres, poliéteres y acrílicos. Los acrilatos oligoméricos se forman al reaccionar monómeros funcionales de acrilato con grupos funcionales primarios o secundarios en el oligómero. Los monómeros funcionales de acrilato pueden añadirse directamente al oligómero o unirse al oligómero por medio de un monómero difuncional secundario. Por ejemplo, los oligómeros de acrilato de uretano se forman al reaccionar oligómeros de poliol de poliéster o poliéter con diisocianatos (alifáticos o aromáticos) y (met)acrilatos de hidroxilo. Los oligómeros de acrilato de epoxi se forman al reaccionar resinas epoxi con (met)acrilatos funcionales de carboxilo. Los oligómeros de poliéter también pueden reaccionar con (met)acrilatos de carboxi funcionales para formar dimetacrilato de polietilenglicol, por ejemplo.
- 20 **[0025]** De manera adicional, las resinas acrílicas pueden utilizar jarabes de polímero en monómero reaccionados previamente que se crean mediante la polimerización de un monómero acrílico o la copolimerización de una mezcla de distintos monómeros acrílicos a un grado determinado de polimerización, normalmente entre un 10-60 %.
- 25 La polimerización se lleva normalmente a cabo a 50-110 °C utilizando una pequeña cantidad de iniciador de polimerización y un reactivo de transferencia de cadena opcional. La reacción sigue hasta llegar a una viscosidad predeterminada, una aproximación del grado de polimerización, y a continuación se enfría a temperatura ambiente. De manera opcional, la reacción se enfría bruscamente al añadir un monómero frío que contiene un inhibidor de polimerización.
- 30 **[0026]** Las resinas acrílicas modificadas representan una categoría amplia de resinas que se asemejan a los acrilatos oligoméricos, con la excepción de que las resinas acrílicas modificadas utilizan una resina de base de suficiente peso molecular para no ser consideradas un oligómero. Ejemplos de resinas de base incluyen polioles, polioles insaturados, poliésteres, poliésteres insaturados, poliésteres insaturados a base de dicitlopentadieno, poliisocianatos (extendedores de cadena y/o multifuncionales), epoxis (de bisfenol A, novalac y extendedores de cadena) y poliácidos, que son normalmente los productos de polioles y ácidos o anhídridos policarboxílicos. Las resinas acrílicas modificadas se forman al reaccionar directamente los grupos funcionales primarios y secundarios de una resina de base con monómeros acrílicos funcionales para crear dobles enlaces (met)acrílicos primarios y/o secundarios en la resina de base. Una modificación de la resina de base con dobles enlaces (met)acrílicos también puede que se consiga de manera indirecta al reaccionar en primer lugar los grupos funcionales primarios y/o secundarios de la resina con otros compuestos difuncionales o polifuncionales como los isocianatos, los ácidos o los anhídridos. De manera adicional, las resinas acrílicas pueden modificarse además al reaccionar grupos funcionales secundarios formados durante la modificación inicial. Los métodos de preparación de resinas acrílicas modificadas son bien conocidos para los expertos en la materia.
- 35 **[0027]** En consecuencia, las resinas acrílicas modificadas utilizadas en la presente invención puede que contengan disolventes. Los disolventes puede que sean inertes al sistema de la resina o puede que sean reactivos con este en el proceso de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Los monómeros acrílicos y/o los acrilatos oligoméricos, tratados anteriormente, son ejemplos de disolventes reactivos apropiados que se utilizan normalmente con resinas acrílicas modificadas. Alternativamente, los monómeros acrílicos pueden copolimerizarse con estireno, tolueno de vinilo, divinilbenceno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, etc., tanto en resina acrílica como en resina acrílica modificada.
- 40 **[0027]** En consecuencia, las resinas acrílicas modificadas utilizadas en la presente invención puede que contengan disolventes. Los disolventes puede que sean inertes al sistema de la resina o puede que sean reactivos con este en el proceso de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Los monómeros acrílicos y/o los acrilatos oligoméricos, tratados anteriormente, son ejemplos de disolventes reactivos apropiados que se utilizan normalmente con resinas acrílicas modificadas. Alternativamente, los monómeros acrílicos pueden copolimerizarse con estireno, tolueno de vinilo, divinilbenceno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, etc., tanto en resina acrílica como en resina acrílica modificada.
- 45 **[0027]** En consecuencia, las resinas acrílicas modificadas utilizadas en la presente invención puede que contengan disolventes. Los disolventes puede que sean inertes al sistema de la resina o puede que sean reactivos con este en el proceso de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Los monómeros acrílicos y/o los acrilatos oligoméricos, tratados anteriormente, son ejemplos de disolventes reactivos apropiados que se utilizan normalmente con resinas acrílicas modificadas. Alternativamente, los monómeros acrílicos pueden copolimerizarse con estireno, tolueno de vinilo, divinilbenceno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, etc., tanto en resina acrílica como en resina acrílica modificada.
- 50 **[0027]** En consecuencia, las resinas acrílicas modificadas utilizadas en la presente invención puede que contengan disolventes. Los disolventes puede que sean inertes al sistema de la resina o puede que sean reactivos con este en el proceso de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Los monómeros acrílicos y/o los acrilatos oligoméricos, tratados anteriormente, son ejemplos de disolventes reactivos apropiados que se utilizan normalmente con resinas acrílicas modificadas. Alternativamente, los monómeros acrílicos pueden copolimerizarse con estireno, tolueno de vinilo, divinilbenceno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, etc., tanto en resina acrílica como en resina acrílica modificada.

**[0028]** El uso de monómeros acrílicos y/o de acrilatos oligoméricos en calidad de diluyentes reactivos para el curado o la reticulación amplía aún más la definición de resinas acrílicas modificadas para incluir resinas modificadas por grupos funcionales alílicos, donde la funcionalidad alílica se introduce en la resina de base por medio de éter alil glicidílico, trimetilolpropano dialil éter, pentaeritritol de alilo y derivados relacionados.

5 **[0029]** Los sistemas de resina de poliéster insaturado, resina viniléster y resina acrílica descritos anteriormente se curan mediante iniciadores de tipo peróxido y de tipo azo. Los iniciadores se disocian normalmente mediante calor, luz ultravioleta o a temperatura ambiente con aceleradores para formar los radicales libres que se requieren para iniciar la polimerización. Los aceleradores se suelen emplear con peróxidos, pero su uso no se limita a aplicaciones de curado a temperatura ambiente. No todos los iniciadores de peróxido pueden ser  
10 activados por cada acelerador, y no todos los sistemas de peróxido/acelerador son lo bastante activos para cada sistema de resina. El estado de la técnica actual para el curado a temperatura ambiente de resinas de poliéster insaturado y viniléster utiliza peróxidos acelerados por la presencia de compuestos metálicos, en especial sales de cobalto como aceleradores. El naftenato de cobalto y el octanoato de cobalto son los aceleradores de uso más extendido. Los peróxidos más comúnmente utilizados en conjunción con aceleradores de cobalto son los  
15 peróxidos de cetona, los hidroperóxidos y los perésteres, concretamente con el peróxido de metiletilcetona (MEKP) como el tipo más común. Las resinas acrílicas modificadas que contienen una cantidad significativa de estireno mezclado con monómeros de acrilato también se pueden curar con el sistema de MEKP/cobalto. La habilidad para activar multitud de iniciadores diferentes y su compatibilidad con multitud de sistemas de resina explica el uso extendido de los aceleradores de cobalto.

20 **[0030]** No obstante, los aceleradores de cobalto se han vuelto nada deseables debido a sus peligros para la salud y el medio ambiente. Asimismo, los aceleradores de cobalto sufren otros detrimentos técnicos, entre los que se incluye reactividad pobre a bajas temperaturas (<15 °C), el color impartido a la resina y reactividad pobre con monómeros acrílicos y metacrílicos, en especial en resinas acrílicas. Muchas aplicaciones de moldeo se producen a temperatura ambiente. No obstante, en los  
25 meses de invierno la temperatura ambiente puede que sea significativamente inferior a los 15-40 °C, que es la temperatura típica de funcionamiento para el curado a temperatura ambiente con aceleradores de cobalto. A temperaturas inferiores a los 15 °C, la reducción en actividad de los aceleradores de cobalto está desproporcionada en relación a la reducción en temperatura, lo que los vuelve inefectivos. Asimismo, las sales de octoato de cobalto y de naftenato son de un color muy oscuro. Cuando se utiliza de acelerador primario en una concentración típica de 0,02 % (con respecto a un metal), la forma de color del acelerador de cobalto repercute en el color del recubrimiento de gel curado o del material compuesto moldeado. Se pueden utilizar niveles inferiores de acelerador de cobalto, pero con tiempos de gelificación y tiempos máximos exotérmicos de mayor duración y temperaturas máximas exotérmicas inferiores. Por último, las resinas de poliéster insaturado y viniléster han ido incorporando monómeros acrílicos y metacrílicos de baja volatilidad como un modo de cumplir  
35 con las recientes regulaciones gubernamentales para restringir las emisiones de estireno en instalaciones de molde abierto. No obstante, la cantidad de sustitución de estireno se ve limitada por la pobre copolimerización de la mayoría de acrilatos y metacrilatos con grupos funcionales de malato y fumarato en la cadena principal de poliéster, así como por la habilidad de los sistemas de MEKP acelerados con cobalto de formar radicales de manera efectiva con monómeros acrílicos. Esto último es especialmente evidente en sistemas de resina acrílica en las que los sistemas de MEKP acelerados con cobalto presentan poca o nula reactividad ante la ausencia de estireno. El sistema de iniciador/acelerador más común que se practica en la actualidad con sistemas de resina acrílica es el de peróxido de benzoilo (BPO) con un acelerador de amina terciaria, es decir, dimetilnilina (DMA). Sin embargo, el BPO es menos que idóneo porque se trata de un polvo sólido y la DMA puede producir un recubrimiento de gel del material compuesto moldeado de gran colorido. Asimismo, el sistema de BPO/DMA  
40 curado presenta una fuerte decoloración producida por el calor y la luz.

**[0031]** En consecuencia, existe una necesidad sustancial en el negocio de la resina de poliéster insaturado y, en particular, en el campo de la producción de recubrimientos de gel y materiales compuestos moldeados curados tal y como se han definido anteriormente, de hallar composiciones de resina de poliéster insaturado, de resina viniléster y de resina acrílica aceleradas o promovidas que presenten buenas propiedades de curado y que no contengan cobalto. En particular, existe una necesidad de ofrecer composiciones de resina aceleradas que sean curables con peróxidos líquidos. En particular, dicho curado debería producirse a temperatura ambiente y preferiblemente también a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Preferiblemente, el compuesto de resina acelerado producirá recubrimientos de gel y compuestos moldeados curados de bajo color.

55 **[0032]** Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que sistemas de resina de poliéster insaturado, de resina viniléster y de resina acrílica con un rendimiento de curado eficiente cuando se curan con un peróxido podrían obtenerse al utilizar una composición de resina que comprenda una resina de poliéster insaturado, una resina viniléster o una resina acrílica y un acelerador que comprenda un complejo de manganeso o hierro de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, p. ej. un ligando dador de nitrógeno tetradentado, pentadentado o hexadentado, como se define más abajo. Estos complejos de hierro y manganeso



funcionan como aceleradores primarios sin cobalto en bajas concentraciones con sorprendentes ventajas técnicas de reducción de color, actividad a temperatura ambiente y por debajo de la ambiente y buena reactividad de curado en resinas acrílicas en comparación con aceleradores de cobalto del estado de la técnica.

Acelerador primario

5 **[0033]** Preferiblemente, el acelerador está presente en la composición de resina entre 0,00001 % y 0,02 % p/p con respecto a un metal, más preferiblemente entre 0,00005 y 0,005 % p/p con respecto a un metal.

**[0034]** El nivel del acelerador primario puede que se componga de una mezcla de los aceleradores primarios.

10 **[0035]** El ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, p. ej. un ligando dador de nitrógeno tetradentado, pentadentado o hexadentado, puede que se forme dentro de cualquier estructura orgánica que soporte átomos de nitrógeno coordinantes. Por ejemplo, uno puede tomar un ligando tridentado básico, como 1,4,7-triazaciclononano y hacer que grupos de coordinación de nitrógeno adicionales, p. ej. -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-Py, se unan en forma de enlace covalente a uno o más de los nitrógenos cíclicos o grupos alifáticos.

15 **[0036]** Preferiblemente, el ion hierro se selecciona entre Fe(II) y Fe(III) y el ion manganeso se selecciona entre Mn(II), Mn(III) y Mn(IV).

**[0037]** Preferiblemente, el ligando está presente en una o más de las formas [MnLCl<sub>2</sub>]; [FeLCl<sub>2</sub>]; [FeLCl]Cl; [FeL(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; [FeL]Cl<sub>2</sub>, [FeLCl]PF<sub>6</sub> y [FeL(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

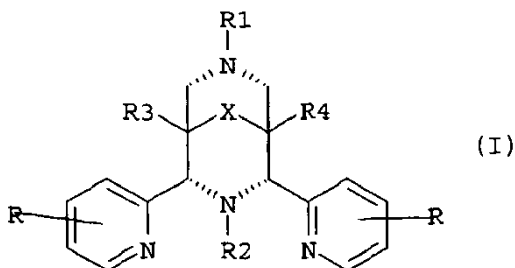
**[0038]** Las que siguen son clases preferidas de acelerador primario que constituyen complejos de hierro o manganeso de ligandos dadores de nitrógeno tetradentados, pentadentados o hexadentados.

20 **[0039]** Si no se especifica nada, la longitud de cualquier cadena de alquilo es preferiblemente cadena de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y preferiblemente lineal. Si no se especifica nada, el grupo arilo es un grupo fenilo.

BISPIDON

**[0040]** La clase bispidon se encuentra preferiblemente en la forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

25 **[0041]** El ligando de bispidon es preferiblemente de la forma:



30 donde cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre:

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>,

arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y

35 un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>5</sup>

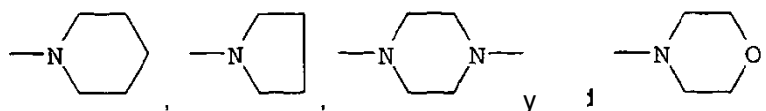
donde R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, n es de 0 a 4, y sus mezclas; y X se selecciona entre C=O, -[C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]<sub>y</sub>- donde y es de 0 a 3 y cada R<sup>6</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

5 **[0042]** Preferiblemente, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> se seleccionan entre -C(O)-O-CH<sub>3</sub>, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y CH<sub>2</sub>OH.

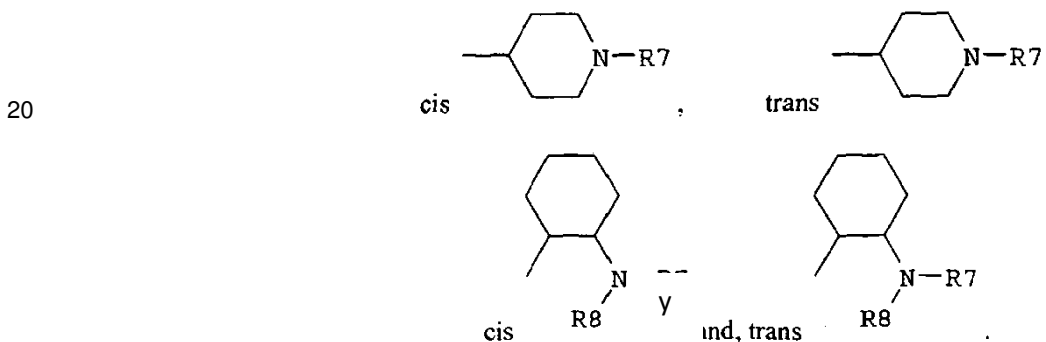
**[0043]** Preferiblemente, el heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición es piridin-2-ilmetil opcionalmente sustituido por -alquilo C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>, p. ej. el grupo dador de heteroátomo es piridilo no sustituido.

10 **[0044]** Otro heteroátomo preferido capaz de coordinarse a un metal de transición es una amina terciaria de la forma -alquil C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, el -alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> del -alquil C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> puede que esté sustituido con 1 a 4 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, o puede que forme parte de un anillo alquílico saturado C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ramificado o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,

15 -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, y donde R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden que formen juntos un anillo cíclico seleccionado entre el grupo:



**[0045]** Las que siguen son aminas terciarias preferidas: -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CMeHCH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CMeHCMeH-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CH<sub>2</sub>CMeH-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, -CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>,



**[0046]** Preferiblemente, X es C=O o C(OH)<sub>2</sub>.

25 **[0047]** Grupos preferidos para R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, bencilo, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, y -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> y piridin-2-il. Una clase preferida de bispidon es aquella en la que al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es piridin-2-ilmetil o bencilo, preferiblemente piridin-2-ilmetil.

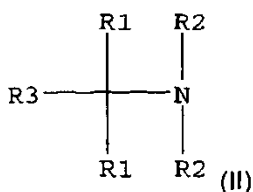
30 **[0048]** Un bispidon preferido es 2,4-di-(2-piridil) -3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C<sub>1</sub>) y su complejo de hierro FeN2py3o-C<sub>1</sub> que se preparó tal y como se describe en el documento WO 02/48301. Otros bispidones preferidos son aquellos en los que en lugar de tener un grupo metilo (C<sub>1</sub>) en la posición 3 presentan cadenas de alquilo más largas, concretamente isobutilo, (n-hexilo) C<sub>6</sub>, (n-octilo) C<sub>8</sub>, (n-dodecilo) C<sub>12</sub> (n-tetradecilo) C<sub>14</sub>, (n-octadecilo) C<sub>18</sub>, que se prepararon de manera análoga.

**[0049]** Bispidones tetradentados preferidos también se ilustran en el documento WO 00/60045 y bispidones pentadentados preferidos se ilustran en los documentos WO 02/48301 y WO 03/104379.

Tipo N4PY

35 **[0050]** Los N4py se encuentran preferiblemente en la forma de un catalizador de transición de metal de hierro.

**[0051]** Los ligandos del tipo N4py son preferiblemente de la forma:



donde

cada  $R^1$ ,  $R^2$  representa independientemente  $-R^4-R^5$ ,

5  $R^3$  representa hidrógeno, un grupo opcionalmente sustituido alquilo, arilo o arilalquilo o  $-R^4-R^5$ ,

cada  $R^4$  representa independientemente un enlace simple o un grupo opcionalmente sustituido alquileo, alquencilino, oxialquileo, aminoalquileo, éter alquileo, éster carboxílico o amida carboxífica, y

10 cada  $R^5$  representa independientemente un grupo aminoalquilo opcionalmente N-sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo;

**[0052]** Preferiblemente  $R^1$  representa piridin-2-il o  $R^2$  representa piridin-2-il-metil.

15 **[0053]** Preferiblemente  $R^2$  o  $R^1$  representa 2-aminoetil, 2-(N-(m)etil)aminoetil o 2-(N,N-di(m)etil)aminoetil. Si se sustituyen,  $R^5$  representa preferiblemente 3-metil-piridin-2-il.  $R^3$  representa preferiblemente hidrógeno, bencilo o metilo.

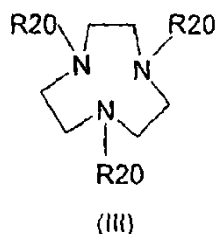
**[0054]** Los ligandos preferidos son N4Py (es decir, N, N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina), que se da a conocer en el documento WO 95/34628 y MeN4py (es decir, N,N-bis(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, según se da a conocer en el documento EP 0909809.

TACN-N<sub>x</sub>

20 **[0055]** Los TACN-N<sub>x</sub> se encuentran preferiblemente en la forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

25 **[0056]** Los ligandos poseen la estructura básica de 1,4,7-triazaciclononano pero presentan uno o más grupos colgantes de nitrógeno que forman un complejo con el metal de transición para ofrecer un ligando tetradentado, pentadentado o hexadentado. Preferiblemente, la estructura básica de 1,4,7-triazaciclononano presenta dos grupos colgantes de nitrógeno que forman un complejo con el metal de transición (TACN-N<sub>2</sub>).

**[0057]** El TACN-N<sub>x</sub> es preferiblemente de forma:



30 donde cada  $R^{20}$  se selecciona entre: un grupo alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituido con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y  $N^+(R^{21})_3$ , donde  $R^{21}$  se selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquencilino, arilalquencilino, oxialquencilino, oxialquencilino, aminoalquencilino, aminoalquencilino, éter alcanilo, éter alquencilino y  $-CY_2-R^{22}$ , donde Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y  $R^{22}$  se selecciona independientemente entre un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo,

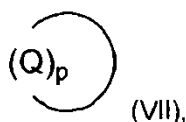
pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo, y donde al menos uno de R<sup>20</sup> es un -CY<sub>2</sub>-R<sup>22</sup>;

5 [0058] Preferiblemente, R<sup>22</sup> se selecciona entre grupos piridin-2-il, imidazol-4-il, pirazol-1-il, quinolin-2-il opcionalmente sustituidos. Más preferiblemente, R<sup>22</sup> es o bien un piridin-2-il o un quinolin-2-il.

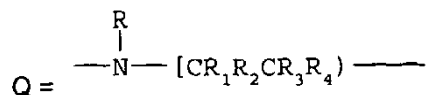
ME<sub>3</sub>-TACN Y COMPUESTOS RELACIONADOS

10 [0059] Otro catalizador de metal de transición para el método es el que se encuentra descrito en los documentos EP 0458397 A y WO 06/125517; ambas publicaciones dan a conocer el uso de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN) y compuestos relacionados en complejos metálicos, p. ej. complejos de manganeso. El ligando PF<sub>6</sub><sup>-</sup> de Me<sub>3</sub>-TACN se ha comercializado en detergentes en polvo para lavar y en pastillas para lavavajillas. De manera alternativa, los complejos de manganeso pueden contener contraiones como cloruro, acetato, sulfato y nitrato para hacerlos altamente hidrosolubles.

[0060] El catalizador es más preferiblemente un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metal de transición Mn II-V, el ligando del catalizador de metal de transición de fórmula (VII):



donde:



p es 3;

20 cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH, y piridin-2-ilmetil o una R es un puente de etileno a un átomo de nitrógeno >NR de una Q de un segundo ligando de fórmula (VII); y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

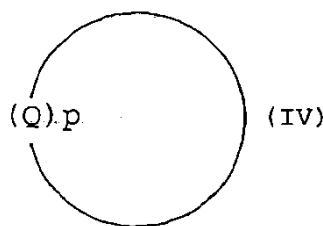
25 [0061] Preferiblemente, R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH. Preferiblemente, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre: H y Me.

[0062] 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7,-triazaciclonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE) son los más preferidos.

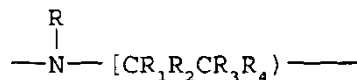
LIGANDOS DE CICLAMO Y DE PUENTE TRANSVERSAL

30 [0063] Los ligandos de ciclamo y de puente transversal se encuentran preferiblemente en la forma de un catalizador de metal de transición de manganeso.

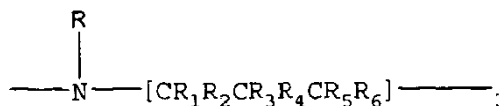
[0064] El ligando de ciclamo es preferiblemente de la forma:



donde: Q se selecciona independientemente entre:



y



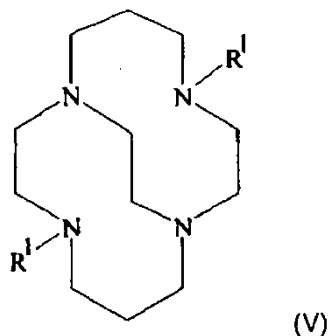
5 p es 4;

R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, piridin-2-ilmetil y CH<sub>2</sub>COOH, o uno de R se une a la N de otra Q por medio de un puente de etileno;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

10 **[0065]** Los ligandos preferidos sin puente transversal son 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclamo), 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Me4ciclamo), 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (ciclono), 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Me4ciclono) y 1,4,7,10-tetraquis(piridina-2-ilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Py4ciclono). Con Py4ciclono es preferible el complejo de hierro.

**[0066]** Un ligando de puente transversal preferido es de forma:



15 donde «R<sup>1</sup>» se selecciona independientemente entre H y alquilo, alquilarilo, alqueno o alquino C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; y todos los átomos de nitrógeno en los anillos macropolíclicos están coordinados con el metal de transición;

20 **[0067]** Preferiblemente, R<sup>1</sup> = Me, que constituye el ligando 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano, del cual el complejo [Mn(Bciclamo)Cl<sub>2</sub>] puede que sea sintetizado según el documento WO 98/39098.

**[0068]** Otros ligandos de puente transversal adecuados se encuentran asimismo en el documento WO 98/39098.

Tipo TRIPTICENO

**[0069]** Los tripticenos se encuentran preferiblemente en forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

**[0070]** Los ligandos de tipo tripticeno son preferiblemente de forma:

25



donde:

X se selecciona entre  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ ; y,

$\text{R}^{17}$  representa independientemente un grupo seleccionado entre:  $\text{R}^{17}$  y grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y  $\text{N}^+(\text{R}^{19})_3$ , donde  $\text{R}^{19}$  se selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, ariloalcanilo, ariloalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, éter alcanilo, éter alquenilo y  $-\text{CY}_2-\text{R}^{18}$ , donde Y se selecciona independientemente entre H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  y  $\text{R}^{18}$  se selecciona independientemente entre un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo; y donde al menos dos de  $\text{R}^{17}$  son  $-\text{CY}_2-\text{R}^{18}$ .

10 **[0071]** El grupo dador de heteroátomo es preferiblemente piridinilo opcionalmente sustituido por -alquilo  $\text{C}_0-\text{C}_4$ .

**[0072]** Otros grupos dadores de heteroátomo preferidos son imidazol-2-il, 1-metil-imidazol-2-il, 4-metil-imidazol-2-il, imidazol-4-il, 2-metil-imidazol-4-il, 1-metil-imidazol-4-il, benzimidazol-2-il y 1-metil-benzimidazol-2-il.

**[0073]** Preferiblemente, tres de  $\text{R}^{17}$  son  $\text{CY}_2-\text{R}^{18}$ .

15 **[0074]** El ligando Tpen (es decir, N, N, N', N'-tetra(piridin-2-il-metil)etilendiamina) se da a conocer en el documento WO 97/48787.

**[0075]** Los que siguen son triptícenos preferidos: 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-dietil-N, N', N"-tris(5-metil-imidazol-4-ilmetil)-dietilentriammina; 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(benzimidazol-2-ilmetil)-etilendiamina; y N-(3-propan-1-ol)metil-N, N', N'-tris(benzimidazol-2-ilmetil)-etilendiamina.

**[0076]** Otros triptícenos adecuados se encuentran en el documento WO 02/077145.

30 **[0077]** De los aceleradores primarios del tipo no bispidon, los que siguen son los más preferidos: 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano, 5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano, 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano, 1,4,7,10-tetraazacyclododecano, 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazacyclododecano, y 1,4,7,10-tetraquis(piridina-2-ilmetil)-1,4,7,10-tetraazacyclododecano, N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina, N,N-bis(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, N,N,N',N'-tetra(piridin-2-il-metil)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-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-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-dietil-N,N',N"-tris(5-metil-imidazol-4-ilmetil)-dietilentriammina; 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(benzimidazol-2-ilmetil)-etilendiamina; y N-(3-propan-1-ol)metil-N,N',N'-tris(benzimidazol-2-ilmetil)-etilendiamina; 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazacyclononano, ; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-octil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-etil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-metil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazacyclononano, 3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazacyclononano; 3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazacyclononano; 3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazacyclononano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazacyclononano; y 1,4,7-

tris(quinolin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4,7-tris(piridin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclonoanano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me<sub>3</sub>-TACN), 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonoan-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE).

**[0078]** Lo más preferible es que el acelerador primario esté presente en forma de una solución; el disolvente es preferiblemente un disolvente polar. Ejemplos preferibles del disolvente polar son: propilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, etanol, alcohol isopropílico y acetonitrilo. Preferiblemente, el acelerador primario está presente en el disolvente polar en el margen de 1 a 0,01 % en peso con respecto a un metal, más preferiblemente 1 a 0,1 % en peso.

#### COACELERADOR (ACELERADOR SECUNDARIO)

**[0079]** El medio curable líquido puede que contenga un coacelerador (un acelerador secundario).

10 **[0080]** Ejemplos de un coacelerador son:

- (1) Sistemas de metal: normalmente incluyen carboxilatos metálicos, acetilacetatos, dicitropentadienos, complejos y derivados de estos que contienen cobalto (preferiblemente en niveles bajos si se utiliza Co), manganeso, cobre, hierro cinc, vanadio, níquel, estaño, magnesio, titanio, potasio, litio y otros.
- 15 (2) Aminas: normalmente incluyen compuestos con contenido en nitrógeno tales como derivados de anilina, amidas varias, aminas aromáticas y alifáticas; p. ej., dimetilaniлина, dietilaniлина, 2-aminopiridina, fenildietanolamina, dimetil-p-toluidina, dimetilacetacetamida, acetoacetanilida, biperidilo, N-(2-hidroxietil)-N-metil-para-toluidina, etc.
- (3) Compuestos con contenido en oxígeno: normalmente incluyen compuestos orgánicos oxigenados que llevan un grupo aldehído, cetona, éter, éster o alcohol capaces de formar un complejo con una sal metálica. En particular, ceto- y aldo-ésteres y éteres o alcoholes, 1,3-dicetonas y aldehídos, 1,2-dicetonas y determinados polialcoholes y otros alcoholes; p. ej., acetilacetato de etilo, monoésteres y diésteres de ácido cetoglutárico, ésteres de ácido pirúvico, glucosa, fructosa, acetilacetona, benzoilacetona, dibenzoilmetano, dietilmalonato, diacetilo, glicoxal, dietilenglicol, bencilglicol, palmitato de ascorbilo, etc.
- 20 (4) Compuestos de tiol: entre los compuestos de tiol se incluyen mercaptanos y más preferiblemente materiales que contienen al menos dos grupos tiol, y sus aductos con anhídrido o epóxidos, todos ellos capaces de formar complejos con sales metálicas; p. ej., n-dodecilmercaptano, terdodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol, dipenteno - dimercaptano, etilciclohexil - dimercaptano, etilen-1,2-bis-3-mercaptato, 1,2,6-hexanotriol, tetramercaptoacetato, tioésteres de polialcoholes, etc.
- 30 (5) Sales cuaternarias: capaces de formar complejos con sales metálicas; p. ej., cloruro de amonio trimetilbencil, cloruro de tris-(p-clorofenil)-bencilfosfonio, cloruro de fosfonio tetraquismetilol, acetato de amonio, octoato de amonio, etc.
- (6) Compuestos con contenido en fósforo: capaces de formar complejos con compuestos metálicos, entre los que se incluyen fosfitos ácidos de alquilo, fosfatos ácidos de alquilo, ácido fosfórico, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, fosfatos de trialquilo y fosfatos de triarilo; p. ej., tri(2-etilhexil) fosfito, fosfato de dibutilo, ácido fosfínico de benceno, fosfito de dihexilo, etc.
- (7) Ácidos de Lewis: p. ej., dihidrato de fluoruro de boro, cloruro férrico, ácido perclórico, etc.
- (8) Bases: p. ej., hidróxido de tetraetanolamonio, hidróxido de tetrametilamonio, etc.
- 40 (9) Otros: no entran dentro de las categorías anteriores, pero se ha encontrado que tienen un efecto de promoción en determinados catalizadores peroxi; p. ej., formaldehído sulfoxilato de sodio, cloruro trifenil metano, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, etc.

#### PERÓXIDO

45 **[0081]** Las composiciones de resina según la presente invención están siendo curables con un compuesto de peróxido. Los compuestos usados para la iniciación pueden ser cualquier peróxido conocido para el experto para su uso en el curado de resinas de poliéster insaturado, viniléster o acrílicas. Dichos peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos, y también puede que se aplique peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, -OCOO- (peroxicarbonatos), 50 -C(O)OO- (peroxiésteres), -C(O)OOC(O)- (dialquilperóxidos), -OO- (dialquilperóxidos). Estos peróxidos también pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Puede encontrarse una lista exhaustiva de compuestos de peróxido adecuados, entre otros, en el documento US/2002/00912412A, párrafo [0018].

**[0082]** Preferiblemente, el peróxido se selecciona entre el grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos adecuados son alquilhidroperóxidos terciarios

(como t- butilhidroperóxido), otros hidroperóxidos (como cumilhidroperóxido), peróxidos de cetona (como los formados al mezclar cetonas con peróxido de hidrógeno, como el peróxido de acetilacetona o el peróxido de metiletilcetona), peroxiésteres o perácidos (como perésteres de t-butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos, perbenzoatos, peróxido de laurilo, peroxidietiléter.

5 A menudo, los peróxidos orgánicos que se usan de agente de curado son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir, grupos funcionales peroxi cuyo carbono terciario se une directamente al grupo OO-acilo u OOH. Asimismo, puede que se apliquen mezclas de diversos compuestos peroxi.

10 **[0083]** Lo preferible es utilizar un peroxiéster líquido, un hidroperóxido líquido o una mezcla líquida de hidroperóxidos. Por lo general, la manipulación de peróxidos líquidos es más sencillo; la mezcla resulta más sencilla y la tasa de disolución en la resina que va a ser curada es mayor. Lo más preferible es utilizar un peróxido líquido de cetona, concretamente peróxido de metiletilcetona (MEKP).

15 **[0084]** En una forma de realización preferida de la invención, la composición de resina según la invención también contiene uno o más diluyentes reactivos, preferiblemente en una cantidad de al menos 5 % en peso. Dichos diluyentes reactivos son especialmente relevantes para reducir la viscosidad de la resina con el propósito de mejorar las propiedades de manipulación, en particular para su uso en técnicas como la inyección bajo vacío, la pulverización, etc. No obstante, la cantidad de dicho diluyente reactivo en la composición de resina según la invención no es crucial. Preferiblemente, el diluyente reactivo es un metacrilato y/o estireno.

20 **[0085]** En una forma de realización preferida adicional, la composición de resina también contiene uno o más inhibidores radicales seleccionados preferiblemente entre el grupo de los compuestos fenólicos, radicales estables, como galvinoxil, compuestos a base de N-oxil, catecoles y/o fenotiazinas. La cantidad de inhibidor radical utilizada puede que varíe dependiendo del tiempo de gelificación que se necesita obtener. Preferiblemente, la dosis de inhibidor fenólico oscila entre 0,0001 a 10 % por peso, calculada en el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor radical presente en la composición de resina oscila entre 0,001 a 1 % por peso.

25 **[0086]** Ejemplos adecuados de inhibidores radicales que pueden utilizarse son 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-dibutil-4-metilfenol, 2,6-dibutilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidina difenol, 2,4-dit-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno-di-p-cresol, hidroquinona, 2-metil-hidroquinona, 2,5-di-t-butil-hidroquinona, 2,6-di-t-butil-hidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4carboxil-piperidina (4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxipirrolidina, aluminio-N-nitrosifenil hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina

30 y/o derivados o combinaciones de cualquiera de dichos inhibidores radicales.

35

40 **[0087]** Las composiciones de resina de poliéster insaturado, resina viniléster y resina acrílica según la presente invención pueden aplicarse en todas las aplicaciones que sean habituales para dichos tipos de resinas. En particular, pueden utilizarse de manera adecuada en aplicaciones en molde cerrado, pero también se pueden utilizar en aplicaciones en molde abierto. Para aplicaciones en molde cerrado, es especialmente importante que el fabricante de los productos en molde cerrado pueda utilizar con confianza propiedades favorables de las resinas según la invención. Sectores finales en los que se pueden aplicar las composiciones de resina de poliéster insaturado, resina viniléster o resina acrílica según la presente invención incluyen aplicaciones navales, anclaje químico, construcción, rebase, materiales para el techo, revestimiento de piso, palas de molinos de viento, contenedores, depósitos, tuberías, piezas de automóviles, corrosión, electricidad, transporte, etc. Es

45 decir, las resinas según la invención pueden utilizarse en todos los usos conocidos de resinas de poliéster insaturado, resinas viniléster y resinas acrílicas.

50 **[0088]** La presente invención se refiere además a un proceso para curar radicalmente una composición de resina según la invención al añadir peróxido a la composición de resina y repercutir en el curado sin cobalto. Se ha encontrado que complejos de hierro o manganeso de ligandos dadores de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados, p. ej., ligandos dadores de nitrógeno tridentados, pentadentados o hexadentados, acelera el curado radical de resinas de poliéster insaturado, resinas viniléster y resinas acrílicas. Preferiblemente, el curado se produce a una temperatura entre -20 y +200 °C, preferiblemente en el margen entre -20 y +100 °C, y más preferiblemente en el margen entre -10 a +60 °C (el llamado curado en frío).

55 **[0089]** La presente invención también se refiere a una composición en dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente en la que el primer componente es la composición de resina de



poliéster insaturado, de resina viniléster o de resina acrílica según la presente invención, y el segundo componente comprende un compuesto de peróxido. En el presente texto, el término «sistema de dos componentes» se refiere a sistemas en los que dos componentes (A y B) están siendo físicamente separados el uno del otro, como por ejemplo en cartuchos por separado, y pretende incluir cualquier sistema en el que cada uno de los dos mencionados componentes por separado (A y B) puede que contenga componentes por separado adicionales. Los componentes se combinan en el momento en que el sistema se utiliza.

**[0090]** La presente invención también se refiere a una composición en tres componentes que comprende un primer componente, un segundo componente y un tercer componente en la que el primer componente comprende la resina de poliéster insaturado, la resina viniléster o la resina acrílica tal y como se describieron anteriormente; el segundo componente es uno o una combinación de los complejos de hierro o manganeso de un tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, p. ej., aceleradores de un ligando dador de nitrógeno tetradentado, pentadentado o hexadentado según la presente invención; y el tercer componente comprende un compuesto de peróxido. En el presente texto, el término «sistema en tres componentes» se refiere a sistemas en los que tres componentes (A, B y C) están siendo físicamente separados el uno del otro, como por ejemplo en cartuchos por separado, y pretende incluir cualquier sistema en el que cada uno de los tres mencionados componentes por separado (A, B y C) puede que contenga componentes por separado adicionales. Los componentes se combinan en el momento en que el sistema se utiliza.

**[0091]** La presente invención se refiere además a todos los recubrimientos de gel y materiales compuestos moldeados curados tal y como se obtienen al curar la resina de poliéster insaturado, la resina viniléster o la resina acrílica según la invención. Donde el recubrimiento de gel incluye recubrimientos de gel pigmentados o no pigmentados, así como recubrimientos en molde, preferiblemente para aplicaciones navales, sanitarias o de automoción, presenta un espesor de película de hasta 0,75 mm y una resistencia a los agentes atmosféricos, estabilidad hidrolítica y propiedades mecánicas adecuadas. Donde los materiales compuestos moldeados se consideran que tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas adecuadas, preferiblemente como productos de materiales compuestos reforzados, y se utilizan en el campo del anclaje químico, la construcción, materiales de techo, revestimientos de suelo, aplicaciones navales, palas de molinos de viento, contenedores, depósitos, tuberías, embarcaciones, corrosión, electricidad, transporte, el sector aeroespacial, etc.

Parte experimental

**[0092]** Todos los experimentos que se describen a continuación se llevaron a cabo utilizando resinas de base de resinas promovidas comercializadas que puede que se consideren representativas de resinas de poliéster insaturado y resinas viniléster. Las resinas de base únicamente contienen polímero, diluyente reactivo y aproximadamente 100 ppm de inhibidor(es) para la estabilidad de vida útil en almacenamiento. También se incluye una resina de base acrílica que comprende un monómero acrílico y una resina acrílica modificada. La siguiente tabla enumera la denominación de la resina de base, el tipo general de resina, el diluyente reactivo, la concentración del diluyente reactivo, el fabricante y la aplicación de uso final común.

Denominación resina de base	Tipo general de resina	Diluyente reactivo	Conc. (%)	Fabricante	Aplicación de uso final
X4545-50	DCPD	Estireno	38,5	Reichhold	Relleno de bañera y ducha
6000-T25	V.E.	Estireno	33,1	Ashland	Naval
X4545-51	Iso / DCPD	Estireno	27,5	Reichhold	Laminado naval
T707-70	Iso / NPG	Estireno	30,1	AOC	Recubrimiento de gel
44325-00	Orto	Estireno	27,5	Reichhold	Vaciado
91690-00	Acrílica	EOTMPTA	50	Reichhold	-----

	Denominación resina de base	Tipo general de resina	Diluyente reactivo	Conc. (%)	Fabricante	Aplicación de uso final
	DCPD = dicitopentadieno; Iso = isoftálica; V.E. = viniléster; Orto = ortoftálica; NPG =neopentilglicol; EOTMPTA = triacrilato de trimetilolpropano etoxilado					
	<b>[0093]</b> Los complejos de hierro y manganeso utilizados en los experimentos se obtuvieron del modo que se indica a continuación.					
5	<b>[0094]</b> Se preparó 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C1) y su complejo de hierro(II) [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl del modo descrito en el documento WO 0248301.					
10	<b>[0095]</b> Se preparó 2,4-di-(2-piridil)-3-octil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C8), 2,4-di-(2-piridil)-3-dodecil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C12) y 2,4-di-(2-piridil)-3-octadecil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C18) y los correspondientes complejos de hierro [Fe(N2py3o-C8)Cl]Cl, [Fe(N2py3o-C12)Cl]Cl y [Fe(N2py3o-C18)Cl]Cl del modo descrito en el documento WO 2005042532.					
15	<b>[0096]</b> Se preparó 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(N,N-dimetil-amino-etil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2Py2EtNMe2) y su correspondiente complejo de hierro (FeCl(N2Py2C2H4NMe2))Cl del modo descrito y dado a conocer en el documento WO 03/104379.					
20	<b>[0097]</b> Se preparó N,N-bis(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)- 1- aminoetano, en lo sucesivo referido como MeN4Py, y el correspondiente complejo de hierro(II), [Fe(MeN4py)Cl]Cl, del modo descrito en el documento EP 0909809.					
	<b>[0098]</b> Se preparó 4,11-dimetil-1,4,8,11-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano, en lo sucesivo referido como Bciclam, y el correspondiente complejo de manganeso(II), [Mn(Bciclam)Cl <sub>2</sub> ], del modo descrito en el documento WO 98/39098 y en J. Am. Chem. Soc., 122, 2512 (2000).					
25	<b>[0099]</b> Se sintetizó N-metil-tripticeno (Metripticeno) según procedimientos de la literatura (Bernal, J.; <i>et al.</i> J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995, 3667) y el documento GB 2386615. Se preparó el correspondiente complejo de hierro(II) [Fe(Metripticeno)Cl]PF <sub>6</sub> de manera similar al procedimiento descrito en el documento EP 0909809 para el análogo MeN4py.					
	<b>[0100]</b> Se preparó 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclononano (Quin <sub>2</sub> TACN) y el correspondiente compuesto [Fe(Quin <sub>2</sub> TACN)Cl]ClO <sub>4</sub> del modo dado a conocer en el documento EP 1259522.					
	<b>[0101]</b> Se preparó [Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> tacn) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> del modo descrito en otro lugar (J.H. Koek <i>et al.</i> , J. Chem. Soc., Dalton Trans, 353, 1996).					
30	<b>[0102]</b> Todos los complejos de hierro/manganeso se diluyeron en primer lugar al 0,5 al 4 por ciento con dietilenglicol (DEG) o propilenglicol (PG) para su incorporación en las resinas.					
	<b>[0103]</b> El 2-etilhexanoato de cobalto utilizado para el acelerador de cobalto de referencia comparativa es un producto comercial adquirido de OMG; 12% Cobalt Hex-Cem (código 115086).					
35	<b>[0104]</b> Los iniciadores de peróxido DMA y AA utilizados en los experimentos se adquirieron de Sigma-Aldrich: peróxido de 2-Butanona 35 % en peso en TXIB (también conocido como peróxido de metiletilcetona (MEKP)); hidroperóxido de cumeno, 88 %; peróxido de benzoilo (BPO) - 50 % en peso mezclado en fosfato de tricresilo; acetilacetona (también conocida como 2,4-pentanodiona) ≥ 99 % y N,N-Dimetilanilina (DMA).					
40	<b>[0105]</b> Para todos los ejemplos, las concentraciones de aceleradores se presentan en partes por millón (ppm) p/p, donde el peso de los aceleradores es «con respecto a un metal» con la excepción de la DMA y la acetilacetona (AA). Las concentraciones de iniciadores se presentan como un tanto por ciento en función de la solución total o del peso de la pasta. El tiempo de gelificación se midió utilizando un medidor de tiempo de					

gelificación Techne con un émbolo de acero inoxidable de 10 mm de diámetro y una masa de muestra de 15 gramos en un vial de vidrio de 24 mL para todos los experimentos. El tiempo máximo exotérmico y la temperatura máxima exotérmica se determinaron utilizando un termopar y un registrador de datos introducidos en la misma muestra. Se añadió un tiempo de intervalo al tiempo de gelificación y al tiempo máximo exotérmico para tener en cuenta la mezcla del iniciador y el establecimiento inicial del experimento. A menos que se especifique de otra manera, todo el equipo y las muestras se colocaron en una cámara en estado invariable a 25 °C y al 50 % de humedad.

**Ejemplo 1:** reactividad de todas las clases de complejos de Mn/Fe

[0106] Se promovieron muestras de la resina de base DCPD X4545-50 con 20 ppm de acelerador (con respecto a un metal) y a continuación se iniciaron con 1,5 % de peróxido de metiletilcetona (MEKP). Los aceleradores del ensayo representan la totalidad de las seis clases de compuestos reivindicados. Se empleó una masa total de 15,0 gramos para determinar el tiempo de gelificación de la resina. También se incluyó un control de resina no promovida sin aceleradores a modo de control. Los resultados del tiempo de gelificación se muestran en la Tabla 1 de abajo:

Tabla 1

Acelerador	Tiempo gelificación (minutos)
Ninguno	> 1000
[Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl	7,9
[Fe(N2py3o-C8)Cl]Cl	5,1
[Fe(N2py3o-C12)Cl]Cl	4,9
[Fe(N2py3o-C18)Cl]Cl	4,5
[Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl	45,5
[Fe(MeN4py)Cl]Cl	14,0
[Fe(quinTACN)Cl]ClO4	35,9
[Fe(Metripticeno)Cl]PF6	30,2
[Mn(Bciclám)]Cl2	37,3

[0107] Los resultados de la Tabla 1 muestran que la totalidad de las seis clases de los compuestos de hierro o manganeso descritos de ligandos dadores de nitrógeno tetradentados, pentadentados o hexadentados actúan de aceleradores primarios con MEKP. Todos los aceleradores mostraron buenas propiedades de curado para el tiempo de gelificación en una resina de poliéster insaturado estándar, en concreto con una masa de 15 gramos. En general, los catalizadores de tipo bispidon son los aceleradores más activos del grupo en función del sistema de resina/iniciador utilizado en este ejemplo. El control de resina sin acelerador no se gelificó ni se curó. Todas las muestras se curaron hasta llegar a un material solidificado con la excepción del control no promovido.

**Ejemplo 2:** reactividad en concentraciones bajas

[0108] Las resinas de base Iso/NPG T707-70 y Orto 440325-00 se promovieron con 0,5 ppm de acelerador Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl) y a continuación se iniciaron con 1,5 % de MEKP. El tiempo de gelificación de las resinas promovidas se determinó del mismo modo que en el Ejemplo 1 utilizando una masa de 15 gramos. Los resultados se muestran en la Tabla 2 de abajo:

Tabla 2

Resina	Acelerador	Tiempo gelificación (minutos)
Iso/NPG T707-70	0,5 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	6,2
Orto 44325-00	0,5 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	7,3

- 5 **[0109]** Los resultados de la Tabla 2 muestran que el acelerador [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl produce buenas propiedades de curado en concentraciones bajas, 0,5 ppm de Fe, en sistemas de resina de poliéster insaturado iniciados con MEKP. Ambas muestras se curaron hasta llegar a un material solidificado.

**Ejemplo 3:** control de tiempos de gelificación/curado, reactividad comparativa con cobalto, concentraciones bajas en comparación con el cobalto

- 10 **[0110]** Las muestras de la resina de base viniléster 6000-T25 se promovieron con un rango de concentraciones de acelerador de hierro utilizando [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl. En otro conjunto de experimentos, la resina viniléster 6000-T25 se promovió con un rango de concentraciones de cobalto utilizando 12% Cobalt Hex-Cem para una referencia comparativa. Todas las muestras de resina promovidas se iniciaron con un 1,5 % de MEKP y el tiempo de gelificación, el tiempo máximo exotérmico y la temperatura máxima exotérmica se determinaron. Los resultados se muestran en la Tabla 3 (abajo):

15

Tabla 3

Acelerador	Tiempo gel. (minutos)	Tiempo máx. exotérmico (minutos)	Temperatura máx. exotérmica (°C)
0,4 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	370,9	463,1	27
0,6 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	66,0	114,9	31
0,8 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	32,4	65,8	46
1,1 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	19,8	43,5	77
1,7 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	11,9	25,6	127
2,1 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	10,4	25,3	122
4,3 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	10,0	28,0	118
10,6 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	17,7	35,0	145
19,3 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	24,8	115,0	64
42,2 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	136,6	517,1	27
10,4 ppm de Co (12% Co Hex-Cem)	> 1000	n.a.	n.a.
52,0 ppm de Co (12% Co Hex-Cem)	165,2	197,2	95
106 ppm de Co (12% Co Hex-Cem)	121,1	140,8	103
256 ppm de Co (12% Co Hex-Cem)	59,0	87,9	123

Acelerador	Tiempo gel. (minutos)	Tiempo máx. exotérmico (minutos)	Temperatura máx. exotérmica (°C)
526 ppm de Co (12% Co Hex-Cem)	31,4	55,9	133
1017 ppm de Co (12% Co Hex-Cem)	24,4	50,0	135

[0111] Los resultados de [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl de la Tabla 3 muestran que la reacción de gelificación/curado puede controlarse al variar la concentración de acelerador. Los datos de gelificación/máximo exotérmico representan todo el rango de concentración de acelerador de subpromovido a sobrepromovido con resina viniléster y utilizando un 1,5 % de MEKP. Una concentración de aproximadamente 2 ppm de Fe [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl optimiza el sistema en función del tiempo de gelificación y la temperatura máxima exotérmica.

[0112] Los resultados de 12% Cobalt Hex-Cem de la Tabla 3 sirven de punto de referencia para comparar el acelerador [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl. En general, el acelerador [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl fue significativamente más reactivo que 12% Cobalt Hex-Cem según la concentración de metal. 1,7 ppm de Fe [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl y 256 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem) produjeron temperaturas máximas exotérmicas similares de 127 °C y 123 °C, respectivamente. Concentraciones significativamente bajas de [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl produjeron en todos los casos tiempos de gelificación y tiempos máximos exotérmicos más rápidos en comparación con 12% Cobalt Hex-Cem (con respecto a un metal). Todas las muestras en ambos conjuntos de datos se curaron hasta llegar a un material solidificado con la excepción de la muestra promovida con 10 ppm de cobalto.

#### Ejemplo 4: resina acrílica con diluyente de acrilato

[0113] Muestras de la resina de base acrílica 91690-00 se promovieron con 0,5 ppm de Fe y 20 ppm de Fe [Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl, 0,5 ppm de Fe y 20 ppm de Fe de [Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl, 250 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem) y 5000 ppm de N,N-dimetilanilina (DMA). Todas las muestras se iniciaron con 1,5 % de MEKP, con la excepción de la muestra promovida con DMA, que se inició con 2,0 % de BPO. Las muestras promovidas con cobalto y DMA se incluyeron a modo de referencias comparativas. Se determinó el tiempo de gelificación y la temperatura máxima exotérmica para todas las muestras iniciadas. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 4 (abajo):

Tabla 4

Iniciador	Acelerador	Tiempo gel. (minutos)	Temp. máx. exotérmica (°C)
1,5 % de MEKP	0,5 ppm de Fe ([Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl)	10,2	77
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe ([Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl)	< 0,3	Muy rápida
1,5 % de MEKP	0,5 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	53,9	27
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	< 0,5	Muy rápida
1,5 % de MEKP	250 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	> 1000	n.a.
2,0 % de BPO	5000 ppm de DMA	2,4	95

[0114] Los resultados de la Tabla 4 muestran que los aceleradores [Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl y [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl son reactivos en resinas acrílicas con diluyentes reactivos de acrilato cuando se utilizan con un iniciador de MEKP. [Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl fue más reactiva que [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl según la temperatura máxima exotérmica. Ambas formulaciones con 20 ppm de Fe se gelificaron antes de que finalizara la mezcla del iniciador. De manera comparativa, la muestra promovida con 250 ppm de Co e iniciada con 1,5 %

de MEKP no se gelificó ni curó. Tanto el sistema [Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl/MEKP como el de [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl/MEKP mostraron el potencial de ser más reactivos que un sistema habitual de DMA/BPO en resinas acrílicas. Todas las muestras se curaron hasta llegar a un material solidificado con la excepción de la muestra

5 con 250 ppm de Co.

#### **Ejemplo 5: baja temperatura**

[0115] La cámara medioambiental se dispuso a las temperaturas de prueba de 25 °C, 10 °C y 0 °C para los experimentos de este ejemplo.

10 [0116] Muestras por triplicado de la resina de base DCPD X4545-50 se promovieron con 20 ppm de Fe [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl. La muestra a la temperatura de prueba de 10 °C se dejó reposar a -10 °C antes de iniciarse con 1,5 % de MEKP y colocarse en la cámara medioambiental. La muestra a la temperatura de prueba de 0 °C se dejó reposar a -30 °C antes de iniciarse con 1,5 % de MEKP y colocarse en la cámara medioambiental. Las temperaturas de reposo más bajas permitieron que la temperatura de la resina coincidiera casi por completo con la temperatura de prueba tras la adición y mezcla del iniciador. A modo de referencia comparativa, las muestras por triplicado de la resina de base DCPD X4545-50 se promovieron con 100 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem). El protocolo de prueba fue el mismo que el del conjunto de muestras anteriores con 1,5 % de iniciador de MEKP. Se utilizó una masa de 15 gramos para determinar el tiempo de gelificación, el tiempo máximo exotérmico y la temperatura máxima exotérmica. Los resultados se muestran en la Tabla 5 (abajo):

20

Tabla 5

<b>Acelerador</b>	<b>Temp. prueba (°C)</b>	<b>Tiempo gel. (min)</b>	<b>Tiempo máx. exotérmico (min)</b>	<b>Temp. máx. Exotérmica (°C)</b>	<b>Diferencia de temp. (Δ°C)</b>
20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	25	7,9	17,3	71	46
20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	10	20,8	49,5	20	10
20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	0	36,3	52,5	6	6
100 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	25	28,5	47,2	77	52
100 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	10	96,5	155,8	14	4
100 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	0	293,7	299,4	2	2

25 [0117] En general, los resultados de la Tabla 5 muestran una fuerte correlación con la temperatura de prueba; el tiempo de gelificación y el tiempo máximo exotérmico son inversamente proporcionales a la temperatura y la temperatura máxima exotérmica y la diferencia de temperatura son directamente proporcionales a la temperatura. A 25 °C, ambas muestras presentaron buenas propiedades de gelificación/curado con la muestra promovida con [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl, con un tiempo de gelificación y un tiempo máximo exotérmico más rápidos, pero la muestra promovida con cobalto mostró una temperatura exotérmica ligeramente superior. A temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, las muestras promovidas con 20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl) presentaron unas propiedades de gelificación/curado significativamente mejores en comparación con las muestras promovidas con 100 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem). A 0 °C, el tiempo de gelificación de la muestra promovida con 20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl) fue de 36,3 minutos en comparación con los 293,7 minutos de la muestra de 100 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem). Todas las muestras se curaron hasta llegar a un material solidificado.

30

**Ejemplo 6:** uso y menor color

**[0118]** Muestras de todas las resinas de base de poliéster insaturado y de las resinas de base viniléster se promovieron con 20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl) y a continuación se iniciaron con 1,5 % de MEKP. El tiempo de gelificación, tiempo máximo exotérmico y temperatura máxima exotérmica de las resinas promovidas se determinó usando una masa de 15 gramos a 25 °C. Se moldeó un disco por separado para cada resina promovida para determinar la luminosidad relativa de la resina curada en función del eje L\* (de blanco a negro) de la escala de color CIE L\*a\*b\*. A modo de referencia comparativa, las mismas resinas de base se promovieron con 250 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem), iniciadas con 1,5 % de MEKP, y se probaron utilizando los mismos protocolos que en el conjunto de muestras inicial. Los resultados se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6

Resina	Acelerador	Tiempo gel. (min)	Tiempo máx. exotérmico (min)	Temp. máx. exotérmica (°C)	Color CIE L*a*b* (L*)
V.E. 6000 T-35	19,4 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	23,7	46,0	104	77,83
DCPD X4545-50	19,7 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	8,9	16,9	98	72,87
Iso/DCPD X4545-51	19,6 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	9,5	16,3	99	74,89
Iso/NPG T707-70	19,6 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	7,8	20,7	57	77,04
Orto 44325-00	19,8 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	4,9	12,9	71	76,75
V.E. 6000 T-35	256 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	59,0	87,9	123	63,99
DCPD X4545-50	263 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	14,2	21,9	108	52,92
Iso/DCPD X4545-51	279 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	26,1	48,1	56	n.a.
Iso/NPG T707-70	250 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	5,6	21,0	66	68,73
Orto 44325-00	248 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem)	4,0	16,8	73	68,97

**[0119]** Una comparación de los resultados del tiempo de gelificación, del tiempo máximo exotérmico y de la temperatura máxima exotérmica de la Tabla 6 muestra que se puede conseguir un rendimiento muy similar con el acelerador [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl en comparación con un típico acelerador de cobalto en una amplia variedad de resinas de poliéster insaturado y viniléster. Asimismo, estos resultados confirman que se necesitan concentraciones significativamente más bajas de [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl para obtener un rendimiento similar en comparación con aceleradores de cobalto con respecto a un metal. La concentración de acelerador [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl más baja da lugar a una ventaja técnica añadida de reducción de color en la parte curada. Una comparación de los valores de color L\* de la Tabla 6 muestra que los vaciados de resinas promovidas con 20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl) son de un color significativamente más claro que las mismas resinas

promovidas con 250 ppm de Co (12% Cobalt Hex-Cem). Todas las muestras y vaciados se curaron hasta llegar a un material solidificado.

**Ejemplo 7: confirmación del estado del acelerador primario en comparación con otros coaceleradores de hierro**

- 5 **[0120]** Las pruebas de tiempo de gelificación utilizando resina de base DCPD X4545-50 promovida con 20 ppm de aceleradores de hierro (con respecto a un metal) se iniciaron con 1,5 % de MEKP. Las mismas muestras de resina promovida se utilizaron para un segundo conjunto de experimentos iniciados con CHP (hidroperóxido de cumeno) adquirido de Sigma Aldrich. Los tipos de aceleradores de hierro y sus fabricantes se enumeran en la tabla 7a de abajo.

Tabla 7a

<b>Acelerador</b>	<b>Fabricante</b>
20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	Rahu Catalytics
20 ppm de Fe ([Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl)	Rahu Catalytics
20 ppm de Fe (6% Iron Hex-Cem)	OMG
20 ppm de Fe (12% Iron Neo-Nap)	OMG
20 ppm de Fe (Fe(II) Acetilacetato)	Sigma Aldrich
20 ppm de Fe (Fe(III) Acetilacetato)	Sigma Aldrich
20 ppm de Fe (Fe(II)Acetato)	OMG

- 10 Los resultados del tiempo de gelificación, el tiempo máximo exotérmico y la temperatura máxima exotérmica se muestran en las Tablas 7b y 7c abajo:

Tabla 7b

<b>Iniciador</b>	<b>Acelerador</b>	<b>Tiempo gel. (minutos)</b>	<b>Tiempo máx. exotérmico (minutos)</b>	<b>Temp. máx. exotérmica (°C)</b>
1, 5% de MEKP	20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	7,9	17,3	71
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe ([Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl)	210,1	Sin reacción exotérmica	
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe (6% Fe Hex-Cem)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe (12% Fe Neo-Nap)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe (Fe(II) Acetilacetato)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe (Fe(III) Acetilacetato)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de MEKP	20 ppm de Fe (Fe(II)Acetato)		NO se gelificó ni curó	



Tabla 7c

Iniciador	Acelerador	Tiempo gel.	Tiempo máx. exotérmico	Temp. máx. exotérmica
		(minutos)	(minutos)	(°C)
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe ([Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl)	20,6	41,1	54
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe ([Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl)	19,1	36,2	33
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe (6% Fe Hex-Cem)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe (12% Fe Neo-Nap)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe (Fe(II) Acetilacetato)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe (Fe(III) Acetilacetato)		NO se gelificó ni curó	
1,5 % de CHP	20 ppm de Fe (Fe(II)Acetato)		NO se gelificó ni curó	

[0121] Los resultados de las Tablas 7b y 7c muestran que solo los complejos de hierro [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl y [Fe(N2py2-C2H4NMe2)Cl]Cl actúan a modo de aceleradores primarios y fueron las únicas muestras que se gelificaron y se curaron hasta llegar a un material solidificado.

5

#### **Ejemplo 8:** uso: control del proceso con coaceleradores

[0122] Muestras de la resina de base DCPD X4545-50 se promovieron con acelerador(es) tal y como se muestra en la Tabla 8 (abajo) y a continuación se iniciaron con 1,5 % de peróxido de metilacetona (MEKP). Muchos de los experimentos de este ejemplo contienen mezclas de [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl y coaceleradores, concretamente bajas concentraciones de cobalto. Un experimento utiliza una mezcla de [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl, 12% Cobalt Hex-Cem, dimetilanilina (DMA) y acetilacetona (AA). También se incluyeron experimentos de referencia promovidos con solo 12% Cobalt Hex-Cem (100 ppm y 10 ppm de Co), así como un segundo conjunto de referencias promovido con solo [Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl (20 ppm y 0,6 ppm de Fe). Los resultados del tiempo de gelificación y el tiempo máximo exotérmico se muestran en la Tabla 8 abajo:

10

15

Tabla 8

12% Cobalt Hex-Cem (ppm de Co)	Acelerador			Tiempo gel. (minutos)	Tiempo máximo exotérmico (minutos)
	[Fe(N2py3o-C1)Cl]Cl (ppm de Fe)	DMA (ppm)	AA (ppm)		
100	----	----	----	28,5	47,2
10	----	----	----	313,6	356,4

----	20	----	----	7,9	17,3
----	0.6	----	----	626,6	Sin reacción exotérmica
100	20	----	----	7,8	16,2
50	0,5	----	----	32,3	50,0
5	10	----	----	14,0	27,8
5	2	----	----	56,6	75,7
5	2	50	50	28,4	45,4

**[0123]** Los resultados de la Tabla 8 muestran que se pueden obtener unas condiciones de proceso del tiempo de gelificación y el tiempo máximo exotérmico muy similares al utilizar mezclas de  $[\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$  y coaceleradores. El experimento promovido con 50 ppm de cobalto (12% Cobalt Hex-Cem) y 0,5 ppm de hierro ( $\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ) presentó un tiempo de gelificación de 32 minutos y un tiempo máximo exotérmico de 50 minutos en comparación con un tiempo de gelificación de 29 minutos y un tiempo máximo exotérmico de 47 minutos para el experimento de referencia promovido con 100 ppm de cobalto. Otro experimento promovido con 100 ppm de cobalto y 20 ppm de hierro ( $\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ) dio un tiempo de gelificación de 7,8 minutos, muy similar al tiempo de gelificación del experimento promovido solo con 20 ppm de hierro ( $\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ). No obstante, ambos experimentos de referencia produjeron tiempos de gelificación mucho más rápidos que los 29 minutos del punto de referencia promovido con 100 ppm de cobalto. Una combinación de acelerador de 5 ppm de cobalto con 10 ppm de hierro ( $\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ) ralentizó el tiempo de gelificación y el tiempo máximo exotérmico a 14 minutos y 28 minutos, respectivamente. Al reducir aún más el paquete de promoción a 5 ppm de cobalto y 2 ppm de hierro ( $\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ) se produjeron tiempos de gelificación y tiempos máximos exotérmicos de 57 minutos y 76 minutos, respectivamente, que resultaron muy lentos en comparación con el punto de referencia promovido con 100 ppm de cobalto. El último ejemplo de la Tabla 8 muestra el uso de una combinación de coaceleradores para obtener tiempos de gelificación y tiempos máximos exotérmicos comparables al del experimento promovido con 100 ppm de cobalto. En el último ejemplo, la resina de base DCPD se promueve con concentraciones bajas de 5 ppm de cobalto y 2 ppm de hierro ( $[\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ) combinadas con 50 ppm de DMA y 50 ppm de AA para producir un tiempo de gelificación de 28,4 minutos y un tiempo máximo exotérmico de 45,4 minutos, lo que es muy similar al tiempo de gelificación de 28,5 minutos y al tiempo máximo exotérmico de 47,2 minutos del experimento de punto de referencia promovido con 100 ppm de cobalto. También se incluyen experimentos de referencia promovidos con 10 ppm de cobalto solo y 0,6 ppm de hierro ( $\text{Fe}(\text{N}2\text{py}3\text{o}-\text{C}1)\text{Cl}]\text{Cl}$ ) solo que presentaron tiempos de gelificación de 314 minutos y de 627 minutos, respectivamente. Estos experimentos de referencia también demuestran los efectos sinérgicos de las combinaciones de coaceleradores formalmente presentadas. Todas las muestras se curaron hasta llegar a un material solidificado.

**Ejemplo 9: reactividad de  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$**

**[0124]** Muestras de resina de base DCPD X4545-50 se promovieron con 80 ppm de acelerador (con respecto a un metal) y a continuación se iniciaron con 1,5 % de peróxido de metiletilcetona (MEKP).  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$  se disolvió en agua (1,27 % p/p) y esto se añadió al sustrato. Se utilizó una masa total de 15,0 gramos para determinar el tiempo de gelificación de la resina. También se incluyó un control de resina no promovida sin acelerador a modo de control. El tiempo de gelificación de  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$  fue de 215 minutos (en blanco, no se gelificó).

**[0125]** Se realizó otro experimento al disolver  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$  en dietilenglicol (4,05 %) y esto se añadió al sustrato que contenía cumilhidroperóxido para producir una concentración de 80 ppm (con respecto a un metal). El tiempo de gelificación fue esta vez de 560 minutos (en blanco, no se observó gel).

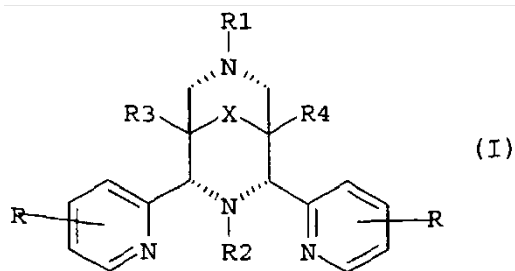
**[0126]** Un experimento similar, pero esta vez usando 20 ppm (con respecto a Mn) del mismo compuesto de manganeso disuelto en dietilenglicol y 150 ppm de ácido ascórbico dio un tiempo de gelificación de 862 minutos (en blanco de nuevo, no se observó gel).

**[0127]** Los resultados anteriores muestran que el catalizador de manganeso acelera la formación de gel de este sustrato tanto con cumilhidroperóxido como con peróxido de metiletilcetona. Asimismo, la adición de ascórbico al sistema permite que se reduzca el nivel de catalizador de manganeso.

**Reivindicaciones**

1. Medio curable líquido, que comprende:

- 5 (i) de 5 a 95 % en peso de una resina insaturada;  
 (ii) de 0,001 a 10 % en peso de un peróxido;  
 (iii) de 0,00001 y 0,02 % en peso, % con respecto a un metal de un acelerador primario, donde el acelerador primario es un complejo de hierro o manganeso de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, donde el ligando se selecciona del grupo que consiste en:



15 donde cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre:

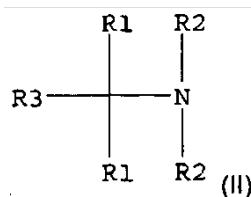
alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y

un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición;

20 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>5</sup>

donde R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, n es de 0 a 4, y sus mezclas; y

25 X se selecciona entre C=O, -[C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]<sub>y</sub>- donde y es de 0 a 3 y cada R<sup>6</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

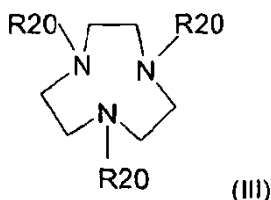


donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> representa independientemente -R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>,

R<sup>3</sup> representa hidrógeno, un grupo opcionalmente sustituido alquilo, arilo o arilalquilo o -R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>,

cada R<sup>4</sup> representa independientemente un enlace simple o un grupo opcionalmente sustituido alquileno, alquencilino, oxialquileno, aminoalquileno, éter alquileno, éster carboxílico o amida carboxílica, y

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

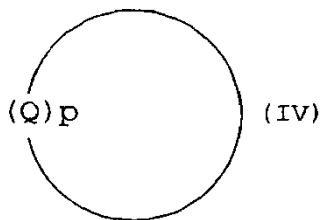


5

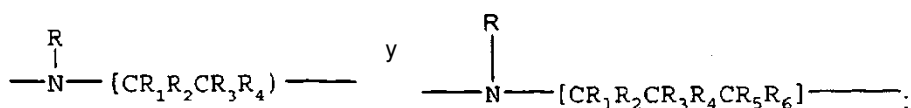
donde cada R<sup>20</sup> se selecciona entre: un grupo alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituido con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N<sup>+</sup>(R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>, donde R<sup>21</sup> se selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, arilalcanilo, arilalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, éter alcanilo, éter alquenilo y -CY<sub>2</sub>-R<sup>22</sup>, donde Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y R<sup>22</sup> se selecciona independientemente entre un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo, y donde al menos uno de R<sup>20</sup> es un -CY<sub>2</sub>-R<sup>22</sup>;

10

15



donde: Q se selecciona independientemente entre:



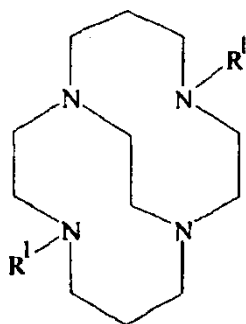
20

p es 4;

R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, piridin-2-ilmetil y CH<sub>2</sub>COOH;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

25



(V),

donde «R<sup>I</sup>» se selecciona independientemente entre H y alquilo, alquilarilo, alquenoilo o alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; y todos los átomos de nitrógeno en los anillos macropolícíclicos están coordinados con el metal de transición;

5



donde:

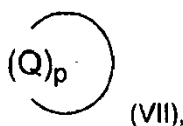
X se selecciona entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C(OH)HCH<sub>2</sub>-; y,

10

R<sup>17</sup> representa independientemente un grupo seleccionado entre: R<sup>17</sup> y grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N<sup>+</sup>(R<sup>19</sup>)<sub>3</sub>, donde R<sup>19</sup> se selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenoilo, ariloalcanilo, ariloalquenoilo, oxialcanilo, oxialquenoilo, aminoalcanilo, aminoalquenoilo, éter alcanilo, éter alquenoilo y -CY<sub>2</sub>-R<sup>18</sup>, donde Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y R<sup>18</sup> se selecciona independientemente entre un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo;

15

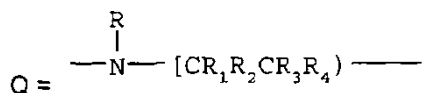
y donde al menos dos de R<sup>17</sup> son -CY<sub>2</sub>-R<sup>18</sup>; y



(VII),

20

donde:



p es 3;

25

cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH, y piridin-2-ilmetil o una R es un puente de etileno a un átomo de nitrógeno >NR de una Q de un segundo ligando de fórmula (VII);

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

2. Composición de medio curable líquido según la reivindicación 1, donde en la fórmula (I) el grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición es piridin-2-il opcionalmente sustituido por -alquilo C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>.
- 5 3. Composición de medio curable líquido según la reivindicación 2, donde el grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición es piridinilo no sustituido.
4. Composición de medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la fórmula (I) X es C=O o C(OH)<sub>2</sub>.
- 10 5. Composición de medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la fórmula (I): R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> y se selecciona entre -C(O)-O-CH<sub>3</sub>, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y CH<sub>2</sub>OH.
- 15 6. Medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la fórmula (I) al menos uno de R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup> es piridin-2-ilmetil y el otro se selecciona entre -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, y C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>.
- 20 7. Medio curable líquido según la reivindicación 1, donde el ligando se selecciona entre 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano, 5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano, 1,4,8,11-tetraazacicotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazacicotetradecano, 1,4,7,10-tetraazaciclododecano, 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano, y 1,4,7,10-tetraquis(piridina-2ilmetil)-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-aminoetano, 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-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-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2ilmetil)-etilendiamina; N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2ilmetil)-etilendiamina; N,N'-dimetil-N,N'-bis(imidazol-2ilmetil)-etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(imidazol-2ilmetil)-etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2ilmetil)-etilendiamina; N,N'-di-etil-N,N',N'-tris(5-metil-imidazol-4ilmetil)-di-etilentriammina; N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)-etilendiamina; N-hexil-N,N',N'-tris(imidazol-2ilmetil)-etilendiamina; N-metil-N,N',N'-tris(benzimidazol-2ilmetil)-etilendiamina; y N-(3-propan-1-ol)metil-N,N',N'-tris(benzimidazol-2ilmetil)-etilendiamina; 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(quinolin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-octil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-etil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(piridil-2-metil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano; 3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclonoanano; 3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclonoanano; 3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-octil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-etil-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4-bis(1-metilimidazol-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano, 1,4,7-tris(quinolin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclonoanano; 1,4,7-tris(piridin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclonoanano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me<sub>3</sub>-TACN), 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonoan-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE).
- 25 8. Composición de medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ion hierro se selecciona entre Fe(II) y Fe(III) y el ion manganeso se selecciona entre Mn(II), Mn(III), y Mn(IV).
- 30 9. Composición de medio curable líquido según la reivindicación 1, donde el acelerador primario se selecciona entre: un complejo de hierro(II) de 2,4-di-(2-piridil)-3-metilo-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N<sub>2</sub>py<sub>3</sub>o-C1); y un complejo de hierro(II) de 2,4-di-(2-piridil)-3-metilo-7-(N,N-dimetilo-amino-etilo)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>EtNMe<sub>2</sub>).
- 35 10. Composición de medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el acelerador primario está presente en un nivel de 0,00001 a 0,01 % p/p con respecto a un metal.
- 40 11. Composición de medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el nivel de peróxido va de 0,01 a 5 % en peso.
- 45 12. Composición de medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el nivel de peróxido va de 0,05 a 3 % en peso.
- 50
- 55
- 60

13. Medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el peróxido se selecciona entre: alquilhidroperóxidos, peróxidos de cetona, peroxiésteres, peróxidos de diacilo, peroxicetales, peróxidos de dialquilo, alquilperésteres y percarbonatos.
- 5 14. Medio curable líquido según la reivindicación 13, donde el peróxido se selecciona entre: peróxido de metiletilcetona (MEKP); hidroperóxido de cumeno y peróxido de benzoilo.
15. Medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la resina se selecciona entre: resina de poliéster insaturado, resina viniléster o resina acrílica.
- 10 16. Medio curable líquido según la reivindicación 15, donde la resina comprende un disolvente reactivo seleccionado entre: estireno; tolueno de vinilo; divinilbenceno; metacrilato de metilo; ftalato dialílico;  $\alpha$ -metilestireno; cianurato de trialilo; (met)acrilatos; N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.
- 15 17. Medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el medio curable líquido está formado por la mezcla de un componente (iii) un acelerador primario, un componente (i) un grupo funcional insaturado y un componente (ii) un peróxido.
- 20 18. Medio curable líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el medio contiene un compuesto metálico como coacelerador, el metal seleccionado entre: cobalto, manganeso, cobre; hierro; cinc; vanadio; níquel; estaño; magnesio; titanio, potasio y litio, donde el compuesto se selecciona entre: carboxilatos de alquilo; acetilacetatos y dicitopentadieno.
- 25 19. Medio curable líquido según la reivindicación 18, donde el coacelerador contiene cobalto y está presente en el medio curable líquido en un nivel de 0,00001 y 0,02 % en peso con respecto a un metal.
20. Medio curable líquido según la reivindicación 19, donde el coacelerador contiene cobalto y está presente en el medio curable líquido en un nivel de 0,0001 y 0,01 % en peso con respecto a un metal.
- 30 21. Medio curable líquido según la reivindicación 19 o la reivindicación 20, donde la sal de cobalto es (2-etilhexanoato)<sub>2</sub> de cobalto.
22. Resina curable obtenida por medio del curado de un medio curable líquido tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.