

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 717**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08F 299/04** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12710080 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2688948**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una disolución de acelerador**

30 Prioridad:

**24.03.2011 EP 11159564**

**25.03.2011 US 201161467569 P**

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

**31.03.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 532 717 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**

Procedimiento para la preparación de una disolución de acelerador

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una disolución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos.

5 Los sistemas redox se pueden aplicar para el curado de resinas. Los sistemas redox convencionales comprenden un agente oxidante (p. ej., un peróxido) y un ión de metal de transición soluble como acelerador. El acelerador sirve para aumentar la actividad del agente oxidante a temperaturas más bajas y, por consiguiente, para acelerar la velocidad de curado.

10 Los sistemas de acelerador se pueden añadir a la resina que se va a curar de diferentes maneras. Un método implica la adición de los ingredientes individuales del acelerador a la resina, antes de añadir el peróxido. Esto se puede realizar inmediatamente antes de la adición del peróxido o días o semanas antes de eso. En este último caso, los autores de la presente invención hacen referencia a una composición de resina pre-acelerada, que comprende la resina y los ingredientes del acelerador y se puede almacenar hasta su uso y curado posterior con el peróxido. Otro método implica la preparación previa de una disolución de acelerador que contiene los ingredientes de acelerador, 15 cuya disolución se pueden almacenar hasta su uso posterior y la adición a la resina. Se puede preparar una resina pre-acelerada o bien añadiendo los ingredientes individuales del sistema de acelerador a la resina o bien añadiendo estos ingredientes mezclados en forma de una disolución de acelerador.

Se ha descubierto ahora que el rendimiento de una disolución de acelerador está influenciado por su forma de preparación.

20 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una disolución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, que comprende la etapa de añadir una sal de un metal de transición o un complejo a una formulación líquida que comprende un disolvente con funcionalidad hidroxilo y una base que contiene nitrógeno en una temperatura en el intervalo de 50-200°C.

25 Este procedimiento permite la preparación de una disolución de acelerador que es estable durante el almacenamiento, lo que significa que no se observa sedimentación cuando se almacena durante seis meses a temperatura ambiente. Además, este procedimiento conduce a la reducción del tiempo de producción de la disolución, debido a la rápida disolución de Cu.

La invención también se refiere a un procedimiento para pre-acelerar una resina curable mezclando una disolución de acelerador obtenible mediante el procedimiento anterior en una resina curable.

30 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, una formulación líquida que comprende un disolvente con funcionalidad hidroxilo y una base que contiene nitrógeno se calienta a una temperatura en el intervalo de 50-200°C, preferiblemente 80-110°C. Alternativamente, se añade la base que contiene nitrógeno a una disolución que contiene disolvente con funcionalidad hidroxilo que ya tiene una temperatura en ese intervalo. O viceversa.

A esta temperatura, la sal de metal de transición o el complejo se añaden a la mezcla y dejar que se disuelvan.

35 Durante el procedimiento, la formulación se agita preferiblemente. La disolución clara resultante se enfría a continuación a temperatura ambiente. El procedimiento consume aproximadamente de 1 a 8 horas.

40 Los metales de transición preferidos para su uso en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son metales de transición distintos de Co. Más preferiblemente, el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Mn, Fe, Cu y V. También es posible utilizar dos o más metales de transición. Preferiblemente, al menos uno de los metales de transición se selecciona entre Mn, Fe, y Cu.

Los compuestos adecuados del primer y segundo metales de transición son sales y complejos de los mismos, tales como sus haluros, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos, óxidos, o carboxilatos. Los ejemplos de los carboxilatos adecuados son lactato, 2-etilhexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetilacetato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, y naftenato.

45 Los compuestos de manganeso preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, y acetato de manganeso y los complejos de Mn de piridina, bipyridina y derivados de los mismos, y ligandos donadores de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados descritos en el documento WO 2011/83309. Se puede utilizar uno cualquiera de los compuestos de Mn (II), Mn (III), Mn (IV) y Mn (VII).

50 Los compuestos de cobre preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, y acetato de cobre. Se pueden utilizar sales tanto de Cu (I) como de Cu (II).

Los compuestos de hierro preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, acetato de hierro, y complejos de hierro de piridina, bipyridina y derivados de

los mismos, y los ligandos donadores de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados, o hexadentados del documento WO 2011/83309. Se pueden utilizar tanto Fe (II) como Fe (III). Más preferiblemente, es un complejo de hierro (II) o hierro (III) de un ligando donador de nitrógeno pentadentado como describe adicionalmente en el documento WO 2011/83309.

- 5 Los ligandos donadores de nitrógeno preferidos de acuerdo con el documento WO 2011/83309, tanto para Mn como para Fe, son los ligandos de bispidon y los ligandos de TACN-NX. El ligando de bispidon preferido es dimetil-2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3,3,1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato (N2py3o-Cl). El de ligando TACN-Nx preferido es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN).

- 10 La sal de metal de transición o el complejo están preferiblemente presentes en la disolución de acelerador resultante del procedimiento de acuerdo con la presente invención, determinado como metal, en una cantidad de al menos 50 mmoles/l, más preferiblemente al menos 100 mmoles/l. Está preferiblemente presente en la disolución de acelerador en una cantidad de menos de 5.000 mmoles/l, más preferiblemente menos de 2.500 mmoles/l, y lo más preferiblemente menos de 1.000 mmoles/l.

- 15 Las bases que contienen nitrógeno adecuadas que se van a utilizar en el procedimiento de la presente invención son aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina, o N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), poliaminas tales como 1,2-(dimetilamino)etano, aminas secundarias tales como dietilamina, aminas etoxiladas tales como trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietanolamina, o monoetanolamina, y aminas aromáticas tales como biperidina.

- 20 La base que contiene nitrógeno está presente preferiblemente en la disolución de acelerador resultante del procedimiento de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 5-50% en peso. En la resina de pre-acelerador se encuentra presente preferiblemente en una cantidad de 0,5-10 g/kg de resina.

- 25 El término "disolvente con funcionalidad hidroxil" incluye compuestos de fórmula HO-(CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>2</sup>, en donde cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo con 1-10 átomos de carbono, y grupos hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, n = 1-10, m = 0 o 1, y R<sup>2</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-10 átomos de carbono. Muy preferiblemente, cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>OH. Los ejemplos de los disolventes con funcionalidad hidroxil adecuados son glicoles tales como monobutyléter de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, y polietilenglicoles, glicerol, y pentaeritritol. El disolvente con funcionalidad hidroxil se encuentra presente preferiblemente en la disolución de acelerador resultante del procedimiento de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 1-50% en peso, preferiblemente 5-30% en peso.

- 30 La disolución acelerador resultante del procedimiento de la presente invención puede contener opcionalmente uno o más promotores, agua, agentes reductores, aditivos, y/o cargas.

Existen dos clases importantes de promotores: sales carboxilato de metales, compuestos que contienen fósforo, y 1,3-dicetonas.

- 35 Los ejemplos de las 1,3-dicetonas son acetilacetona, benzoilacetona, y dibenzoilmetano, y acetoacetatos tales como dietilacetoacetamida, dimetilacetoacetamida, dipropilacetoacetamida, dibutilacetoacetamida, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo y acetoacetato de butilo.

- 40 Los ejemplos de los compuestos que contienen fósforo son compuestos de fósforo con las fórmulas P(R)<sub>3</sub> y P(R)<sub>3</sub>=O, en donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, al menos dos grupos R se seleccionan entre cualquiera de los grupos alquilo de los grupos alcoxi. Los ejemplos específicos de los compuestos que contienen fósforo adecuados son fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP), fosfito de dibutilo y fosfato de trietilo.

- 45 Los ejemplos de las sales carboxilato de metales adecuadas son los 2-etilhexanoatos, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos, y naftenatos de amonio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Un metal alcalino preferido es K. Las sales se pueden añadir en el procedimiento como tales, o se pueden formar *in situ*. Por ejemplo, se pueden preparar 2-etilhexanoatos de metales alcalinos *in situ*, mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino y ácido 2-etilhexanoico a una disolución. Esta preparación es exotérmica y su calor de reacción se puede utilizar para calentar la disolución en el procedimiento de la presente invención. Por lo tanto, en una realización preferida, una primera etapa en el procedimiento de la invención implica la preparación de un 2-etilhexanoato de metal alcalino en el disolvente con funcionalidad hidroxil, antes de la adición de la base que contiene nitrógeno o cualquier otro promotor. La base que contiene nitrógeno se añade a continuación a la disolución de 2-etilhexanoato de metal alcalino caliente resultante, seguido de la adición de la sal de metal de transición.

- 55 Los acetoacetatos son promotores particularmente preferidos. Es particularmente preferida la dietilacetoacetamida. Incluso es más preferida una combinación de dietilacetoacetamida y 2-etilhexanoato de potasio. También se prefiere una combinación de dietilacetoacetamida y fosfato de dibutilo.

Si uno o más promotores está/están presentes en la disolución de acelerador resultante del procedimiento de

acuerdo con la presente invención, su cantidad es preferiblemente al menos 0,01% en peso, más preferiblemente al menos 0,1% en peso, incluso más preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, y lo más preferiblemente al menos 20% en peso; preferiblemente no más de 90% en peso, más preferiblemente no más de 80% en peso, y lo más preferiblemente no más de 70% en peso, todo basado en el peso total de la disolución del acelerador.

Otros promotores, tales como 1,3-dicetonas y compuestos que contienen fósforo, se añaden preferiblemente a la formulación líquida después de la disolución de cualquier carboxilato metálico, pero antes de la adición de la sal de metal de transición del complejo.

La formulación líquida puede comprender adicionalmente compuestos orgánicos adicionales, tales como disolventes hidrocarbonados alifáticos, disolventes hidrocarbonados aromáticos, y disolventes que pueden llevar un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato, o ácido carboxílico. Los ejemplos de los disolventes adecuados son los disolventes hidrocarbonados alifáticos, tales como aguarrás mineral ("white spirit") y esencia mineral inodora de "odourless mineral spirit" (OMS), disolventes hidrocarbonados aromáticos tales como naftenos y mezclas de naftenos y parafinas, isobutanol; pentanol; 1,2-dioximas, N-metilpirrolidinona, N-etilpirrolidinona; dimetilformamida (DMF); dimetilsulfóxido (DMSO); diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol (TXIB); ésteres tales como maleato de dibutilo, succinato de dibutilo, acetato de etilo, acetato de butilo, mono- y diésteres de ácido cetoglutárico, piruvatos, y ésteres de ácido ascórbico, tales como palmitato ascórbico; aldehídos; mono- y diésteres, más en concreto malonato y succinatos de dietilo; 1,2-dicetonas, en particular diacetilo y glioxal; alcohol bencílico, y alcoholes grasos.

La formulación líquida puede contener adicionalmente un agente reductor. Los ejemplos de los agentes reductores son ácido ascórbico, sulfoxilato formaldehído sódico (SFS), azúcares reductores tales como glucosa y fructosa, ácido oxálico, fosfinas, fosfitos, nitritos orgánicos o inorgánicos, sulfitos orgánicos o inorgánicos, sulfuros orgánicos o inorgánicos, mercaptanos, y aldehídos, y mezclas de los mismos. El ácido ascórbico, cuyo término en esta memoria descriptiva incluye ácido L-ascórbico y ácido D-isoascórbico, es el agente reductor preferido.

Si un agente reductor está presente en la disolución de acelerador resultante del procedimiento de la presente invención, está presente preferiblemente en una cantidad de más de 0,1% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5%. Está presente preferiblemente en una cantidad de menos de 30% en peso, más preferiblemente menos de 20% en peso, todo basado en el peso total de la disolución del acelerador.

La formulación líquida puede comprender opcionalmente agua. Si está presente, el contenido de agua de la disolución de acelerador de acuerdo con la presente invención es preferiblemente al menos 0,01% en peso y más preferiblemente al menos 0,1% en peso. El contenido de agua es preferiblemente de no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 40% en peso, más preferiblemente no más de 20% en peso, incluso más preferiblemente no más de 10% en peso, y lo más preferiblemente no más de 5 en peso, todo basado en el peso total de la disolución de acelerador.

La disolución acelerador resultante del procedimiento de la presente invención puede estar mezclada en una resina curable, dando como resultado una resina pre-acelerada.

Las resinas curables adecuadas incluyen resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturado (UP), resinas de éster de vinilo, resinas de (met)acrilato, poliuretanos, resinas epoxídicas, y mezclas de los mismos. Las resinas preferidas son las resinas de (met)acrilato, las resinas UP y las resinas de éster de vinilo. En el contexto de la presente solicitud, los términos "resina de poliéster insaturado" y "resina UP" se refieren a la combinación de resina de poliéster insaturado y compuesto monomérico etilénicamente insaturado. El término "resina de (met)acrilato" se refiere a la combinación de resina de acrilato o metacrilato y un compuesto monomérico etilénicamente insaturado. Las resinas UP y las resinas de acrilato definidas anteriormente son una práctica común y disponible en el mercado. El curado se inicia generalmente o bien añadiendo la disolución de acelerador de acuerdo con la invención y el iniciador (peróxido) a la resina, o bien añadiendo el peróxido a la resina pre-acelerada. Las resinas UP adecuadas que se van a curar mediante el procedimiento de la presente invención son las denominadas orto-resinas, iso-resinas, resinas iso-NPG, y resinas de dicitopentadieno (DCPD). Los ejemplos de tales resinas son resinas maleicas, fumáricas, alílicas, vinílicas y de tipo epoxi, resinas de bisfenol A, resinas tereftálicas, y resinas híbridas.

Las resinas de éster de vinilo incluyen resinas de acrilato, basadas, p. ej., metacrilato, diacrilato, dimetacrilato, y oligómeros de los mismos.

Las resinas de acrilato incluyen acrilatos, metacrilatos, diacrilatos y dimetacrilatos, y oligómeros de los mismos.

Los ejemplos de los compuestos monoméricos etilénicamente insaturados incluyen estireno y derivados de estireno como  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, indeno, divinilbenceno, vinilpirrolidona, vinilsiloxano, vinilcaprolactama, estilbeno, pero también ftalato de dialilo, dibencilidenacetona, alilbenceno, metacrilato de metilo, metacrilato, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos alílicos que se utilizan para aplicación óptica (tales como dialilcarbonato de (di)etilenglicol), cloroestireno, terc-butilestireno, acrilato de terc-butilo, dimetacrilato de butanodiol y mezclas de los mismos. Los ejemplos adecuados de diluyentes reactivos (met)acrilatos son di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y

5 sus isómeros, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de PPG250, di(met)acrilato de dimetilol-triciclohexano, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de glicidilo, (bis)maleimidias, (bis)citraconimidias, (bis)itaconimidias, y mezclas de los mismos.

10 La cantidad de monómero etilénicamente insaturado en la resina pre-acelerada es preferiblemente de al menos 0,1% en peso, basándose en el peso de la resina, más preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. La cantidad de monómero etilénicamente insaturado es preferiblemente no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 40% en peso, y lo más preferiblemente no más de 35% en peso.

15 Si la disolución de acelerador resultante del procedimiento de acuerdo con la presente invención se utiliza para el curado de una resina o para la preparación de una resina pre-acelerada, la disolución de acelerador se emplea generalmente en cantidades de al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 0,1% en peso, y preferiblemente no más de 5% en peso, más preferiblemente no más de 3% en peso de la disolución de acelerador, basándose en el peso de la resina.

20 Los peróxidos adecuados para el curado de la resina y adecuados para estar presentes en el segundo componente de la composición de dos componentes incluyen peróxidos inorgánicos y peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de cetonas, peroxiésteres, peróxidos de diarilo, peróxidos de dialquilo, y peroxidicarbonatos utilizados convencionalmente, pero también peroxicarbonatos, peroxicetales, hidroperóxidos, peróxidos de diacilo, y peróxido de hidrógeno. Los peróxidos preferidos son hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxiésteres, y peroxicarbonatos. Aún más preferidos son los hidroperóxidos y los peróxidos de cetonas. Los hidroperóxidos preferidos incluyen hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de isopropilcumilo, hidroperóxido de terc-amilo, 2,5-dimetilhexil-2,5-dihidroperóxido, hidroperóxido de pinano e hidroperóxido de pineno. Los peróxidos de cetonas preferidos incluyen peróxido de metiletilcetona, peróxido de metilisopropilcetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, y peróxido de acetilacetona.

25 Por supuesto, también se pueden utilizar mezclas de dos o más peróxidos; por ejemplo una combinación de un hidroperóxido o peróxido de cetona con un peroxiéster.

30 Un peróxido particularmente preferido es el peróxido de metiletilcetona. El experto en la técnica entenderá que estos peróxidos se pueden combinar con aditivos convencionales, por ejemplo, cargas, pigmentos, y flegmatizadores. Los ejemplos de los flegmatizadores son ésteres hidrófilos y disolventes hidrocarbonados. La cantidad de peróxido que se va a utilizar para curar la resina es preferiblemente de al menos 0,1 partes en peso por cien partes en peso de resina (phr), más preferiblemente al menos 0,5 phr, y lo más preferiblemente al menos 1 phr. La cantidad de peróxido es preferiblemente de no más de 8 phr, más preferiblemente no más de 5 phr, lo más preferiblemente no más de 2 phr.

35 Cuando el peróxido se mezcla con la resina pre-acelerada, se añade a una pre-mezcla de resina y disolución de acelerador, o se mezcla previamente con la resina después de lo cual se añade la disolución de acelerador. La mezcla resultante se mezcla y se dispersa. El procedimiento de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura de -15°C a 250°C, dependiendo del sistema de iniciador, del sistema de acelerador, de los compuestos que se vayan a adaptar a la velocidad de curado, y de la composición de resina que se vaya a curar. Preferiblemente, se lleva a cabo a temperaturas ambiente comúnmente utilizadas en aplicaciones tales como laminación manual, laminación mediante pulverización, bobinado de filamentos, moldeo por transferencia de resina, recubrimiento (p. ej. recubrimiento con gel y recubrimientos convencionales), producción de botones, fundición centrífuga, láminas onduladas o paneles planos, sistemas de rebase, fregaderos de cocina mediante compuestos de vertido, etc. Sin embargo, también se puede utilizar en técnicas de SMC, BMC, pultrusión, y similares, para las cuales se utilizan temperaturas de hasta 180°C, más preferiblemente de hasta 150°C, lo más preferiblemente hasta 100°C.

45 Otros aditivos opcionales se pueden emplear en el procedimiento de curado de acuerdo con la invención, tales como cargas, fibras de vidrio, pigmentos, inhibidores y promotores.

50 Las resinas curadas encuentran uso en diversas aplicaciones, incluyendo aplicaciones marinas, anclaje químico, techos, construcción, rebases, tuberías y tanques, pisos, palas de aerogeneradores, etc.

### Ejemplos

55 Se prepararon disoluciones de acelerador en diferentes maneras, utilizando los mismos ingredientes: 20% en peso de octanoato de potasio (K-oct), 25% en peso de dietanolamina (DEA), 45% en peso de N,N-dietilacetacetamida (DEAA), 5% en peso de acetato de cobre (II) (CuAc), y 5% en peso de dietilenglicol (DEG). El octanoato de potasio se elaboró con antelación a partir de ácido 2-etilhexanoico e hidróxido de potasio (90%), en dicho DEG.

En la etapa 1, se mezclaron (parte de) los ingredientes enumerados en la Tabla 1. Excepto para el Ejemplo 1, esto

se realizó a 20°C. En el Ejemplo 1, se hizo uso del calor de reacción desprendido al preparar el octanoato de potasio.

La solubilidad del cobre en las disoluciones preparadas a 20°C después de 4 horas y 24 horas se evaluó visualmente.

- 5 La Etapa e 2 implicó la adición del resto de los ingredientes restantes y opcionalmente el calentamiento de la mezcla a 85°C, en diferentes órdenes. La solubilidad se evaluó de nuevo visualmente.

En esta tabla,

+ Significa "escaso"

++ Significa "moderado"

- 10 +++ Significa "incompleto"

++++ Significa "completo"

Estas disoluciones de acelerador - disolución 1 phr (partes en peso por cien partes en peso de resina) - se utilizaron para curar una resina de poliéster insaturado con una base de ácido ortoftálico (resina Palatal<sup>®</sup> P6 ex DSM) a 20°C con 2 phr de peróxido de metiletilcetona (Butanox<sup>®</sup> M50, ex-AkzoNobel).

- 15 El rendimiento de curado se analizó mediante el método de la Society of Plastic Institute (método SPI F/77.1; disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals). Este método implica la medición de la exotermia máxima, el tiempo hasta el máximo, y el tiempo de gel. De acuerdo con este método, se vertieron 25 g de una mezcla que comprendía 100 partes de resina, 2 partes de peróxido, y 1 parte de la disolución de acelerador en un tubo de ensayo y se colocó un termopar a través del cierre en el centro del tubo. El tubo de vidrio se colocó a continuación en una cámara de clima controlado mantenido a 20°C y se midió la curva tiempo-temperatura. A partir de la curva se calcularon los siguientes parámetros:
- 20

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

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

Exotermia máxima (EM) = la temperatura máxima que se alcanza.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

ES 2 532 717 T3

Tabla 1

Ejemplo:	1	2a (comp.)	2b (comp.)	3 (comp.)	4 (comp.)	5 (comp.)	6 (comp.)
Etapa 1	K-Oct	K-Oct	K-Oct	K-Oct	K-Oct	K-Oct	DEA
		DEA	DEA	CuAc	DEA	DEAA	DEAA
		DEAA	DEAA		CuAc	CuAc	CuAc
		CuAc	CuAc				
Temp:	85°C	20°C	20°C	20°C	20°C	20°C	20°C
Solubilidad							
4 hrs		+++	+++	+	++	+	++
24 hrs		++++	++++	++	+++	++	++++
Etapa 2							
Etapa de calentamiento	-mantenida a 85°C	- mantenida a 20°C		- mantenida a 20°C	a 85°C (30 min)	a 85°C (30 min)	a 85°C (30 min)
Adición	DEA	-	-	DEA	DEAA	DEA	K-Oct
	DEAA			DEAA			
	CuAc						
etapa de calentamiento	- mantenida a 85°C	- mantenida a 20°C	a 85°C (30 min)	a 85°C (30 min)	mantenida a 85°C	mantenida a 85°C	- mantenida a 85°C
Solubilidad	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
TG (min)	11	16	15	13	14	13	14
THM (min)	14	20	19	17	17	16	17
EM (°C)	169	163	168	171	169	171	170
Tiempo de preparación (hrs)	0,5	> 24	> 4	> 24	> 4	> 24	> 4

Estos resultados muestran que el orden de las etapas de adición y calentamiento afecta al tiempo de preparación requerido (principalmente a causa de una velocidad de disolución diferente) y al rendimiento de la disolución de acelerador. El efecto sobre el rendimiento puede parecer insignificante a primera vista, pero no lo es. Diferencias de tiempo de gel de 2 minutos son importantes en la práctica diaria.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la preparación de una disolución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, que comprende la etapa de añadir una sal de metal de transición o complejo a una formulación líquida que comprende un disolvente con funcionalidad hidroxil y una base que contiene nitrógeno a una temperatura en el intervalo 50-200°C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el metal de transición se selecciona entre el grupo que consiste en Cu, Mn, Fe, y V.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la formulación líquida comprende un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, disolviéndose dicho compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo en el disolvente con funcionalidad hidroxil antes de la introducción de la base que contiene nitrógeno.
4. Disolución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos obtenible mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
5. Procedimiento para pre-acelerar una resina curable, que comprende la etapa de mezclar la disolución de acelerador de la reivindicación 4 en la resina curable.
- 15 6. Resina de poliéster insaturado o resina de éster de vinilo pre-aceleradas obtenibles de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 5.
7. Composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, comprendiendo el primer componente la composición de resina pre-acelerada de acuerdo con la reivindicación 6, comprendiendo el segundo componente un peróxido.
- 20 8. La composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste en hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxicarbonatos, y peroxiésteres.