

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 780**

51 Int. Cl.:

<b>C08K 5/05</b>	(2006.01)	<b>C08L 67/06</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/16</b>	(2006.01)	<b>C08L 67/08</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/49</b>	(2006.01)		
<b>C08K 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/14</b>	(2006.01)		
<b>C08G 63/698</b>	(2006.01)		
<b>C08G 63/91</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)		
<b>C08F 299/04</b>	(2006.01)		
<b>C08K 13/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12709333 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2688949**

54 Título: **Agente acelerante para curar resinas**

30 Prioridad:

**24.03.2011 EP 11159562**  
**25.03.2011 US 201161467516 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOERS, FREDERIK WILLEM KAREL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 542 780 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

Agente acelerante para curar resinas

5 La presente invención se refiere a una disolución acelerante adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, a una composición de resina preacelerada que comprende una resina tipo poliéster o una resina tipo vinil-éster, y a una composición de dos componentes que comprende dicha composición de resina preacelerada.

Los sistemas redox pueden aplicarse para curar resinas. Los sistemas redox convencionales comprenden un agente oxidante (por ej. un peróxido) y un ion de metal de transición soluble como agente acelerante. El agente acelerante sirve para aumentar la actividad del agente oxidante a bajas temperaturas y, consecuentemente, acelerar la velocidad de curado.

10 Los sistemas acelerantes pueden añadirse a la resina a curar de diferentes maneras. Un método implica la adición de los ingredientes acelerantes individuales a la resina antes de que se añada el peróxido. Esto puede hacerse justo antes de la adición del peróxido o días o semanas antes de eso. En el último caso, a la composición se la denomina de resina preacelerada, la cual comprende la resina y los ingredientes acelerantes y puede almacenarse hasta el posterior uso y curado con el peróxido. Otro método implica la pre-preparación de una disolución acelerante que  
15 contenga los ingredientes acelerantes, disolución que puede almacenarse hasta su uso posterior y adición a la resina. Puede prepararse una resina preacelerada añadiendo los ingredientes individuales del sistema acelerante a la resina o añadiendo estos ingredientes mezclados en forma de una disolución acelerante.

20 Los sistemas acelerantes típicos comprenden una sal o complejo de un metal de transición. El metal de transición más frecuentemente usado para este propósito es el cobalto. Sin embargo, la legislación requiere la reducción de la cantidad de cobalto a la vista de su toxicidad.

Como resultado, hay un deseo de proveer agentes acelerantes exentos de Co. Sin embargo, los sistemas acelerantes exentos de Co que han sido desarrollados hasta ahora no tienen la buena eficacia de los tradicionales que contienen Co.

25 Ejemplos de documentos que describen tales sistemas acelerantes exentos de Co son WO 2008/003492, WO 2008/003793, y WO 2008/003500. Los metales usados en los sistemas acelerantes según estos documentos - en lugar de Co - son Mn, Cu, Fe, y Ti. Los sistemas acelerantes descritos están presentes en una resina insaturada tipo poliéster o vinil-éster en forma de una resina preacelerada. Se dice que esta resina preacelerada contiene menos que 0,01 mmol de Co por Kg de resina.

30 Ahora, se ha encontrado que la reactividad de los sistemas acelerantes basados en metales de transición diferentes de Co - por ej. Mn y Cu - puede reforzarse mediante la adición de un amplificador de la reactividad. Este amplificador de la reactividad es una sal o complejo de un metal de transición que está presente en el sistema acelerante en una pequeña cantidad en comparación con el metal de transición principal (por ej. Mn o Cu).

Por lo tanto, la invención se refiere a una disolución acelerante adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, que comprende:

- 35 (i) un compuesto de un primer metal de transición seleccionado de manganeso y cobre,  
(ii) un compuesto de un segundo metal de transición; la relación en peso del primer metal de transición : segundo metal de transición estando en el intervalo 3:1 a 200:1,  
(iii) una base que contiene nitrógeno, y  
(iv) un disolvente hidroxil funcional,

40 con la condición de que la disolución acelerante no contenga ácido ascórbico.

La invención también se refiere a una composición de resina preacelerada que comprende:

- (i) una resina curable,  
(ii) un compuesto de un primer metal de transición seleccionado de manganeso y cobre,  
(iii) un compuesto de un segundo metal de transición; la relación en peso del primer metal de transición : segundo  
45 metal de transición estando en el intervalo 3:1 a 200:1,  
(iv) una base que contiene nitrógeno, y  
(v) un disolvente hidroxil funcional,

con la condición de que la resina preacelerada no contenga ácido ascórbico.

La invención se relaciona además con una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, comprendiendo el primer componente la composición de resina preacelerada que se definió anteriormente, comprendiendo el segundo componente un peróxido.

El primer metal de transición se selecciona de cobre y manganeso.

- 5 El primer metal de transición está preferiblemente presente en la disolución acelerante, determinado como metal, en una cantidad de al menos 50 mmol/L, más preferiblemente al menos 100 mmol/L. Está preferiblemente presente en la disolución acelerante en una cantidad de menos que 5000 mmol/L, más preferiblemente menos que 2500 mmol/L, y lo más preferiblemente menos que 1000 mmol/L.

- 10 El primer metal de transición está preferiblemente presente en una resina preacelerada, determinado como metal, en una cantidad de al menos 1 mmol/kg de resina, más preferiblemente al menos 2 mmol/kg de resina. Está preferiblemente presente en una cantidad de no más que 75 mmol/kg de resina, más preferiblemente no más que 50 mmol/kg de resina, incluso más preferiblemente no más que 25 mmol/kg de resina, y lo más preferiblemente no más que 10 mmol/kg de resina.

- 15 Ejemplos de los segundos metales de transición, es decir los amplificadores de reactividad, son metales de transición que pueden existir en dos estados de oxidación, tales como cobalto, titanio, vanadio, hierro, manganeso, cobre, estaño, cromo, níquel, molibdeno, germanio, estroncio, paladio, platino, niobio, antimonio, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, telurio, rubidio, y bismuto.

- 20 Los segundos metales de transición preferidos como amplificadores de reactividad según la presente invención son cobre, cobalto, titanio, hierro, y manganeso. Incluso más preferidos son cobalto, titanio, hierro, y manganeso. Los más preferidos son cobalto y titanio. Los compuestos de cobalto pueden usarse como segundo metal de transición (amplificador de la reactividad) sin dar lugar a problemas legislativos y de toxicidad debido a las pequeñas cantidades que pueden usarse.

- 25 El segundo metal de transición está preferiblemente presente en la disolución acelerante, determinado como metal, en una cantidad de al menos 10 mmol/L, más preferiblemente al menos 25 mmol/L. Está preferiblemente presente en la disolución acelerante en una cantidad de menos que 1000 mmol/L, más preferiblemente menos que 500 mmol/L, y lo más preferiblemente menos que 250 mmol/L.

- 30 El segundo metal de transición está preferiblemente presente en una resina preacelerada, determinado como metal, en una cantidad de al menos 0,02 mmol/kg de resina, más preferiblemente al menos 0,10 mmol/kg de resina, incluso más preferiblemente al menos 0,25 mmol/kg de resina, y lo más preferiblemente 0,150 mmol/kg de resina. Está preferiblemente presente en una cantidad de no más que 10 mmol/kg de resina, más preferiblemente no más que 5 mmol/kg de resina, y lo más preferiblemente no más que 2 mmol/kg de resina.

Debe quedar claro que el primer y el segundo metal de transición en una disolución o resina particular deben ser diferentes entre sí. En otras palabras, la disolución o resina debe contener al menos dos metales diferentes.

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

- 40 Los compuestos de manganeso preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, hexanoato de 2-etilo, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, y acetato de manganeso y los complejos de Mn de piridina, bipyridina y sus derivados, y de los ligandos donantes nitrogenados tridentados, tetradentados, pentadentados, o hexadentados descritos en el documento WO 2011/83309.

- 45 Los ligandos donantes nitrogenados preferidos según el documento WO 2011/83309 son los ligandos bispidón y los ligandos TACN-Nx. El ligando bispidón 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 ligando TACN-Nx preferido es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN).

Puede usarse uno cualquiera de los compuestos de Mn(II), Mn(III), Mn(IV) y Mn(VII).

Los compuestos de cobre preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, hexanoato de 2-etilo, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, y acetato de cobre. Pueden usarse compuestos tanto de Cu(I) como de Cu(II).

- 50 Las bases que contienen nitrógeno adecuadas para estar presentes en la disolución acelerante y en la resina preacelerada son aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina, o N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), poliaminas tales como 1,2-(dimetilamina)etano, aminas secundarias tales como dietilamina, aminas etoxiladas tales como trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietanolamina, o monoetanolamina, y aminas aromáticas tales como bipyridina.

La base que contiene nitrógeno está preferiblemente presente en la disolución acelerante en una cantidad de 5-50% en peso. En la resina preacelerante está preferiblemente presente en una cantidad de 0,15-10 g/kg de resina.

La expresión "disolvente hidroxifuncional" incluye compuestos de la fórmula  $\text{HO}-(\text{-CH}_2\text{-C(R}^1\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-)}_n\text{-R}^2$ , donde cada  $\text{R}^1$  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,  $n=1-10$ ,  $m=0$  ó 1, y  $\text{R}^2$  es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-10 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, cada  $\text{R}^1$  se selecciona independientemente de H,  $\text{CH}_3$ , y  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Ejemplos de disolventes hidroxifuncionales adecuados son glicoles como dietilen monobutil éter, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, y polietilenglicoles, glicerol, y pentaeritritol.

El disolvente hidroxifuncional está preferiblemente presente en la disolución acelerante en una cantidad de 1-50% en peso, preferiblemente 5-30% en peso. En la resina preacelerante está preferiblemente presente en una cantidad de 0,11-100 g/kg de resina, preferiblemente 0,15-60 g/kg de resina.

La disolución acelerante y la resina preacelerada según la presente invención no contienen ácido ascórbico, porque el ácido ascórbico tiende a contrarrestar el efecto del amplificador de la reactividad. En presencia de ácido ascórbico, el segundo metal puede actuar como inhibidor en lugar de como amplificador de la reactividad.

Dentro de esta memoria descriptiva, el término ácido ascórbico incluye L-ácido ascórbico y ácido D-isoascórbico.

La disolución acelerante y la resina preacelerada según la presente invención pueden opcionalmente contener uno o más promotores, agua, aditivos, y/o cargas.

Hay tres importantes clases de promotores: sales de carboxilatos de metales, 1,3-dicetonas, y compuestos que contienen fósforo.

Ejemplos de 1,3-dicetonas son acetilacetona, benzoiacetona, y dibenzoiacetona, y acetoacetatos tales como dietil acetoacetamida, dimetil acetoacetamida, dipropilacetoacetamida, dibutilacetoacetamida, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo, y acetoacetato de butilo.

Ejemplos de sales de carboxilatos de metales adecuadas son los 2-etil-hexanoatos, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos, y naftenatos de amonio, metales alcalinos, y metales alcalino-térreos. Un metal alcalino preferido es K. Las sales pueden añadirse a la disolución o a la resina acelerante como tal, o pueden formarse *in situ*. Por ejemplo, los 2-etil-hexanoatos de metales alcalinos pueden prepararse *in situ* en la disolución acelerante después de la adición del hidróxido de metal alcalino y ácido 2-etilhexanoico a la disolución.

Ejemplos de compuestos que contienen fósforo son compuestos de fósforo con las fórmulas  $\text{P(R)}_3$  y  $\text{P(R)}_3\text{=O}$ , donde cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, al menos se seleccionan dos grupos R de grupos alquilo o grupos alcoxi. Ejemplos específicos de compuestos adecuados que contienen fósforo son fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP), fosfito de dibutilo, y fosfato de trietilo.

Los acetoacetatos son promotores particularmente preferidos. Es particularmente preferida la dietil acetoacetamida. Incluso es más preferida una combinación de dietil acetoacetamida y 2-etil-hexanoato de potasio. También se preferida una combinación de dietil acetoacetamida y fosfato de dibutilo.

Si en la disolución acelerante está/están presentes uno o más promotores, su cantidad es preferiblemente al menos 0,01% en peso, más preferiblemente al menos 0,11% 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 que 90% en peso, más preferiblemente no más que 80% en peso, y lo más preferiblemente no más que 70% en peso, todos basados en el peso total de la disolución acelerante.

La disolución acelerante según la presente invención puede además comprender compuestos orgánicos adicionales, tales como disolventes tipo hidrocarburos alifáticos, disolventes tipo hidrocarburos aromáticos, y disolventes que portan un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato, o ácido carboxílico. Ejemplos de disolventes adecuados son disolventes tipo hidrocarburos alifáticos tales como aguarrás y aguarrás inodoro (OMS), disolventes tipo hidrocarburos 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 del ácido cetoglutárico, piruvatos, y ésteres del ácido ascórbico tales como palmitato ascórbico; aldehídos; mono y diésteres, más en particular malonato y succinatos de dietilo; 1,2-dicetonas, en particular diacetilo y glioxal; alcohol bencílico, y alcoholes grasos.

La disolución acelerante puede opcionalmente comprender agua. Si está presente, el contenido de agua de la disolución preferiblemente es al menos 0,01% en peso y más preferiblemente al menos 0,11% en peso. El contenido de agua es preferiblemente no más que 50% en peso, más preferiblemente no más que 40% en peso, más preferiblemente no más que 20% en peso, incluso más preferiblemente no más que 10% en peso, y lo más preferiblemente no más que 5% en peso, todos basados en el peso total de la disolución acelerante.

La disolución acelerante puede prepararse mezclando simplemente los ingredientes, opcionalmente con etapas intermedias de calentamiento y/o mezclado.

5 La resina preacelerada puede prepararse de varias formas: mezclando los ingredientes individuales con la resina, o mezclando la resina, incluyendo un monómero opcional, con la disolución acelerante según la presente invención. Se prefiere el último método.

10 Las resinas adecuadas a curar usando la disolución acelerante según la invención y que están presentes en la composición de resina preacelerada incluyen resinas alquídicas, resinas de poliésteres insaturados (UP), resinas de ésteres vinílicos, resinas de (met)acrilato, poliuretanos, resinas epoxi, y sus mezclas. Las resinas preferidas son las resinas de (met)acrilato, las resinas UP y las resinas de ésteres vinílicos. En el contexto de la presente solicitud, las expresiones "resina de poliésteres insaturados" y "UP resina" se refieren a la combinación de una resina de poliésteres insaturados y un compuesto monómero etilénicamente insaturado. La expresión "resina de (met)acrilato" se refiere a la combinación de una resina de acrilato o metacrilato y un compuesto monómero etilénicamente insaturado. Las resinas UP y las resinas de acrilato que se definieron anteriormente son de uso común y están comercialmente disponibles. El curado se inicia en general añadiendo la disolución acelerante según la invención y el iniciador (peróxido) a la resina, o añadiendo el peróxido a la resina preacelerada.

15 Las resinas UP adecuadas a ser curadas mediante el procedimiento de la presente invención son denominadas orto-resinas, iso-resinas, iso-npg resinas, y resinas de dicitopentadieno (DCPD). Ejemplos de tales resinas son resinas tipo ácidos maleico, fumárico, alílico, vinílico, y epoxi, resinas de bisfenol A, resinas de ácido tereftálico, y resinas híbridas.

20 Las resinas de ésteres vinílicos incluyen resinas de acrilatos, basadas en, por ej., metacrilatos, diacrilatos, dimetacrilatos, y sus oligómeros.

Las resinas de acrilatos incluyen acrilatos, metacrilatos, diacrilatos y dimetacrilatos, y sus oligómeros.

25 Ejemplos de compuestos monómeros etilénicamente insaturados incluyen estireno y derivados de estireno como  $\alpha$ -metil estireno, vinil tolueno, indeno, divinil benceno, vinil pirrolidona, vinil siloxano, vinil caprolactama, estilbena, pero también ftalato de dialilo, dibencilideno acetona, alil benceno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos de alilo que se usan para aplicación óptica (tales como (di)etilenglicol dialil carbonato), cloroestireno, terc-butil estireno, acrilato de terc-butilo, dimetacrilato de butanodiol y sus mezclas. Ejemplos adecuados diluyentes reactivos con los (met)acrilatos son di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de 1,4-butanediol, di(met)acrilato de 1,3-butanediol, di(met)acrilato de 2,3-butanediol, di(met)acrilato de 1,6-hexanediol y 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 triciclododecano-dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanediol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de glicidilo, (bis)maleimidas, (bis)citraconimidas, (bis)itaconimidas, y sus mezclas.

35 La cantidad de monómero etilénicamente insaturado en la resina preacelerada es preferiblemente al menos 0,11% en peso, basado 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 que 50% en peso, más preferiblemente no más que 40% en peso, y lo más preferiblemente no más que 35% en peso.

40 Si una disolución acelerante se usa para curar una resina o para preparar una resina preacelerada, la disolución acelerante generalmente se emplea en cantidades de al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 0,11% en peso, y preferiblemente no más que 5% en peso, más preferiblemente no más que 3% en peso de la disolución acelerante, basado en el peso de la resina.

45 Los peróxidos adecuados para curar 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 los convencionalmente usados cetona-peróxidos, peroxiésteres, diaril peróxidos, dialquil peróxidos, y peroxidicarbonatos, pero también peroxicarbonatos, peroxicetales, hidroperóxidos, diacil peróxidos, y peróxido de hidrógeno. Los peróxidos preferidos son hidroperóxidos orgánicos, cetona-peróxidos, peroxiésteres, y peroxicarbonatos. Incluso son más preferidos los hidroperóxidos y los cetona-peróxidos. Los hidroperóxidos preferidos incluyen cumil hidroperóxido, 1,1,3,3-tetrametilbutil hidroperóxido, terc-butil hidroperóxido, isopropilcumil hidroperóxido, terc-amil hidroperóxido, 2,5-dimetilhexil-2,5-dihidroperóxido, pinano hidroperóxido, para-mentano-hidroperóxido, terpeno-hidroperóxido y pineno hidroperóxido. Los cetona-peróxidos preferidos incluyen metil etil cetona-peróxido, metil isopropil cetona-peróxido, metil isobutil cetona-peróxido, ciclohexanona peróxido, y acetilacetona-peróxido.

55 Desde luego, pueden usarse también mezclas de dos o más peróxidos; por ejemplo, una combinación de un hidroperóxido o cetona-peróxido con un peroxiéster.

5 Un peróxido particularmente preferido es metil etil cetona-peróxido. El experto entenderá que estos peróxidos pueden combinarse con aditivos convencionales, por ejemplo cargas, pigmentos, y agentes flemadores. Ejemplos de agentes flemadores son ésteres hidrófilos y disolventes tipo hidrocarburos. La cantidad de peróxido a usar para curar la resina es preferiblemente al menos 0,11 por cien de resina (phr), más preferiblemente al menos 0,15 phr, y lo más preferiblemente al menos 1 phr. La cantidad de peróxido es preferiblemente no más que 8 phr, más preferiblemente no más que 5 phr, y lo más preferiblemente no más que 2 phr.

10 Cuando el peróxido se mezcla con la resina preacelerada, se añade a una premezcla de resina y disolución acelerante, o se premezcla con la resina después de lo cual se añade la disolución acelerante. La mezcla resultante se mezcla o dispersa. El procedimiento de curado puede llevarse a cabo a cualquier temperatura de -15°C hasta 250°C, dependiendo del sistema iniciador, el sistema acelerante, los compuestos para adaptar la velocidad de curado, y la composición de la resina a curar. Preferiblemente, se lleva a cabo a las temperaturas ambiente comúnmente usadas en aplicaciones tales como laminado manual, pulverización, bobinado de filamentos, moldeo de resinas por transferencia, revestimiento (por ej. revestimiento en gel y revestimientos estándar), producción de botones, revestimiento centrífugo, láminas corrugadas o paneles planos, sistemas de re-revestimientos, fregaderos de cocinas vía vertido de compuestos, etc. Sin embargo, también puede usarse en SMC, BMC, técnicas de pultrusión, y similares, para las cuales se usan temperaturas de hasta 180°C, más preferiblemente hasta 150°C, lo más preferiblemente hasta 100°C.

15 En el procedimiento de curado según la invención pueden emplearse otros aditivos opcionales, tales como cargas, fibras de vidrio, pigmentos, inhibidores, y promotores.

20 Las resinas curadas encuentran uso en varias aplicaciones, que incluyen aplicaciones marinas, de anclaje químico, materiales para techado, construcción, re-revestimientos, tuberías y depósitos, suelos, palas de aerogeneradores, etc.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

25 Se prepararon dos disoluciones acelerantes que contenían cobre, siendo la diferencia una pequeña cantidad de Co. El Co se añadió añadiendo 0,045 % en peso (basado en el peso de la disolución acelerante) del agente acelerante NL-53 (ex-AkzoNobel) comercialmente disponible, que comprende 2-etilhexanoato de cobalto (II) en una cantidad de 10% en peso de Co (como metal),

Los ingredientes de las disoluciones se listan en la Tabla 1.

30 Estas disoluciones acelerantes - 0,15 phr (por cien de resina) - se usaron para curar una resina de poliéster insaturado basada en ácido orto-ftálico (resina Palatal® P6 ex DSM) a 20°C con 1,5 phr de metil etil cetona-peróxido (Butanox® M50, ex-AkzoNobel). La eficacia del curado se analizó por el método de la Society of Plastic Institute (SPI método F/77.1; disponible en Akzo Nobel Polymer Chemicals). Este método implica medir la exotermia máxima, el tiempo para alcanzar dicho máximo y el tiempo de formación de gel. Según este método, 25 g de una mezcla que comprende 100 partes de resina, 1,5 partes de peróxido, y 0,15 partes de disolución acelerante se vertieron en un tubo de ensayo y se colocó un termopar a través del cercado en el centro del tubo. A continuación, el tubo de vidrio se colocó en una cámara de clima controlado mantenida a 20°C y se midió la curva tiempo-temperatura. A partir de la curva se calcularon los siguientes parámetros:

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

Tiempo para alcanzar el máximo (TTP) = tiempo transcurrido entre el comienzo del experimento y el momento que se alcanza la temperatura máxima.

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

45 Los resultados se muestran en la Tabla 1, la cual también incluye un experimento de referencia usando sólo el agente acelerante NL-53 (0,045 phr).

# ES 2 542 780 T3

Tabla 1

	Exp. comp. 1	Exp. comp. 2	Exp. 3
Dietilenglicol (% en peso)	-	20	19,95
Dietanolamina (% en peso)	-	25	25
Dietil acetoacetamida (% en peso)	-	40	40
Fosfato de dibutilo (% en peso)	-	10	10
Cloruro de Cu(I) (% en peso)	-	5	5
Agente acelerante NL-53 (% en peso)	100	-	0,045
Gt (min)	18	21	3
TTP (min)	32	42	8
PE (°C)	152,3	153,4	151,9

## Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con dos disoluciones acelerantes que contenían Cu. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 Tabla 2

	Exp. comp. 1	Exp. comp. 2	Exp. 3
Dietilenglicol (% en peso)	-	5	5
Dietanolamina (% en peso)	-	25	25
Dietil acetoacetamida (% en peso)	-	45	45
Octanoato de K (% en peso)	-	20	20
Acetato de Cu (II) (% en peso)	-	5	5
Agente acelerante NL-53 (% en peso)	100	-	0,045
Gt (min)	18	26	4
TTP (min)	32	38	7
PE (°C)	152,3	163,7	175,4

**REIVINDICACIONES**

- 1.** Disolución acelerante adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, que comprende un compuesto de Cu(I), un metal de transición seleccionado de cobalto y titanio, un compuesto que contiene fósforo, una base que contiene nitrógeno y un disolvente con funcionalidad hidroxil.
- 5 **2.** Disolución acelerante según la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene fósforo es un dialquil fosfato.
- 3.** Disolución acelerante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo y/o una 1,3-dicetona.
- 10 **4.** Composición de resina preacelerada, que comprende una resina curable, un compuesto de Cu(I), un metal de transición seleccionado de cobalto y titanio, un compuesto que contiene fósforo, una base que contiene nitrógeno y un disolvente con funcionalidad hidroxil.
- 5.** Composición de resina preacelerada según la reivindicación 4, en donde el compuesto que contiene fósforo es un dialquil fosfato.
- 6.** Composición de resina preacelerada según la reivindicación 4 o 5, que además comprende un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo y/o una 1,3-dicetona.
- 15 **7.** Composición de dos componentes, que comprende un primer componente y un segundo componente, comprendiendo el primer componente la composición de resina preacelerada según una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, comprendiendo el segundo componente un peróxido.
- 8.** Composición de dos componentes según la reivindicación 7, donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste en hidroperóxidos orgánicos, cetona-peróxidos, peroxicarbonatos, y peroxiésteres.