

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 007**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012 E 12791496 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2785791**

54 Título: **Sistemas de curado duales**

30 Prioridad:

02.12.2011 EP 11191660

13.12.2011 US 201161569879 P

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

21.01.2016

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**KOERS, FREDERIK WILLEM KAREL y
TALMA, AUKE GERARDUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 557 007 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

Sistemas de curado duales

- 5 La presente solicitud se refiere al curado de una combinación de (I) una resina epoxídica y (ii) una resina de poliéster insaturado o éster vinílico, usando un peróxido, un agente de curado para una resina epoxídica y un acelerador metálico.
- 10 Las resinas de poliéster termoestables y las resinas epoxídicas termoestables son cada una composiciones muy conocidas que tienen utilidad en plásticos reforzados y no reforzados así como en revestimientos. Las resinas de poliéster, que son mezclas de poliéster insaturado-monómero insaturado, tienen una viscosidad baja en estado no curado y tienen buenas propiedades de fluencia, humedecimiento y penetración. Cuando se curan, las resinas de poliéster tienen buena resistencia química (particularmente a los ácidos) y buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Sin embargo, estas resinas exhiben gran contracción durante el curado y las resinas curadas tienen escasa resistencia a los impactos y escasa adherencia a muchos sustratos, particularmente hormigón y fibras de carbono.
- 15 Las resinas epoxídicas termoestables tienen en general viscosidades superiores que las resinas de poliéster termoestables, con propiedades de fluencia, humedecimiento y penetración correspondientemente más escasas.
- 20 Las resinas epoxídicas curadas a temperatura ambiente con aminas alifáticas convencionales tienen una resistencia a los ácidos algo escasa. Por otra parte, son mucho más caras que las resinas de poliéster. Sin embargo, las resinas epoxídicas exhiben baja contracción durante el curado y las composiciones curadas tienen buena resistencia a los impactos y excelente adherencia a una variedad de sustratos, incluyendo fibras de carbono.
- 25 Se han hecho diversos intentos de combinar resinas epoxídicas termoestables y resinas de poliéster termoestables a fin de beneficiarse de las buenas propiedades de cada una.
- Por ejemplo, el documento US 2.859.199 describe composiciones termocurables hechas de una resina epoxídica, un poliéster insaturado y un monómero vinílico. Se dice que estos materiales correaccionan a temperaturas de 75°C a 300°C para formar productos reticulados.
- 30 Una combinación curable a temperatura ambiente de una resina termoestable y una resina termoestable epoxídica/amínica ha sido divulgada por el documento US 3.508.951. Se usaron metil-etil-cetona y nftenato de cobalto como los respectivos peróxido y acelerador para el curado del poliéster y se decía que se requería una amina aromática para conseguir suficiente dureza.
- Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la dureza de las combinaciones de poliéster/resina epoxídica curadas se puede mejorar adicionalmente al usar, en lugar de un acelerador del curado basado solamente en Co, un acelerador que contiene hierro, manganeso y/o cobre.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición curable de múltiples lotes que comprende:
- un primer lote que comprende una combinación de (i) una resina epoxídica, (ii) una resina de poliéster insaturado o éster vinílico y opcionalmente (iii) un peroxiéster,
 - 35 - un segundo lote que comprende un agente de curado amínico para la resina epoxídica y al menos un compuesto de metal de transición seleccionado de compuestos de hierro, cobre y manganeso, y
 - al menos cuando el primer lote no contiene un peroxiéster, un tercer lote que comprende a peróxido.
- 40 Aunque se han descrito recientemente sistemas similares en los documentos WO 2011/09851, WO 2011/098566, WO 2011/098564 y WO 2011/098562, las composiciones divulgadas en estos documentos tienen todas el acelerador metálico en el lote que contiene las resinas. Se ha encontrado ahora que es posible obtener un buen curado con sistemas que contienen el acelerador metálico en el lote que contiene la amina. Esto es sorprendente, debido a que se ha encontrado que los sistemas que contienen compuestos de cobalto en el lote que contiene la amina conducen a un comportamiento de curado insatisfactorio, tal como espumación de la resina, baja actividad de curado y baja dureza del producto.
- 45 La presencia del acelerador en el lote que contiene la amina (en lugar del lote que contiene las resinas) permite la incorporación de más acelerador en el sistema - (debido a que la cantidad de acelerador que se puede incluir en una resina es bastante limitada) y la ausencia de inhibidores/estabilizadores frente al almacenamiento para estabilizar la combinación de resina que contiene el acelerador.
- 50 La composición según la presente invención permite la formación de un sistema de resina basada en poliéster o éster vinílico que es compatible con una amplia variedad de fibras de refuerzo, incluyendo fibras de carbono, y tiene suficiente dureza después del curado a temperatura ambiente.
- Al mismo tiempo, permite el curado a temperatura ambiente de una resina epoxídica. Sin querer limitarse por una

teoría, se piensa que el calor liberado durante el curado del poliéster/éster vinílico promueve el curado de la resina epoxídica.

La resina epoxídica presente en la composición según la presente invención puede ser cualquier resina epoxídica. Puede ser de naturaleza saturada o insaturada, alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, monómera o polímera. Sin embargo, se prefieren resinas epoxídicas basadas en fenol. Ejemplos de resinas epoxídicas basadas en fenol adecuadas son los éteres diglicídlicos de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifeniletano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 1,5-dihidroxi-naftaleno y 4,4'-dihidroxibifenilo, éteres glicídlicos condensados o extendidos de un bisfenol, y éteres glicídlicos de fenoles polihidroxiados, por ejemplo una resina de epoxinovolaca.

5 Otros éteres glicídlicos de fenoles polihidroxiados son polímeros preparados al hacer reaccionar de 1,1 hasta aproximadamente 2 moles de epiclorhidrina con 1 mol de fenol dihidroxilado o al hacer reaccionar diepóxidos con fenol dihidroxilado añadido. Epóxidos adicionales son éteres glicídlicos de alcoholes polihidroxiados elaborados al hacer reaccionar un alcohol polihidroxiado y epiclorhidrina con un catalizador ácido tal como trifluoruro de boro y posteriormente tratar el producto resultante con un agente deshidrohalogenante alcalino. Incluidos entre los
10 alcoholes polihidroxiados que se pueden usar en la preparación de estos epóxidos son glicerina, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, hexanotriol, pentaeritrol, trimetiloetano y trimetilolpropano, así como ésteres que contienen hidroxilo, tales como aceite de ricino.

Además, otros epóxidos son ésteres glicídlicos de ácidos policarboxílicos, siendo tales ácidos ácido acelaico, ácido adípico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácidos grasos insaturados dimerizados y trimerizados, etc. Epóxidos útiles
20 también incluyen hidrocarburos epoxidados, tales como dióxido de vinilciclohexeno, dióxido de butadieno, dióxido de dicitropentadieno, polibutadieno epoxidado y dióxido de limoneno. Otros epóxidos son ésteres epoxidados, por ejemplo, aceite de soja epoxidado, trilinoleato de glicerol epoxidado y carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano. Además, otros epóxidos son polímeros y copolímeros de monoepóxidos polimerizables con vinilo, siendo tales monoepóxidos alil-glicidil-éter, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

25 Ejemplos resinas de poliéster insaturado (UP, por sus siglas en inglés) o éster vinílico adecuadas que se van a usar en la composición de la presente invención son:

- Ortorresinas: estas se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, metilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol A hidrogenado. Comúnmente, se usan los derivados de 1,2-propilenglicol en combinación
30 con un diluyente reactivo tal como estireno.

- Isorresinas: estas se preparan a partir de ácido iso-ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones superiores de diluyente reactivo que las ortorresinas.

- Fumaratos de bisfenol A: estos se basan en bisfenol A etoxilado y ácido fumárico.

35 - Cloréndicos: estos se preparan a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la preparación de las resinas de UP.

- Resinas de éster vinílico: estas son resinas que se usan principalmente debido a sus resistencia hidrolítica y excelentes propiedades mecánicas, así como por su baja emisión de estireno y que tienen centros insaturados solo en la posición terminal; se introducen mediante la reacción de resinas epoxídicas (p. ej. éter diglicídlico de bisfenol A, resinas epoxídicas del tipo fenol-novolaca o resinas epoxídicas basadas en tetrabromobisfenol A) o resinas de uretano con ácido (met)acrílico o (met)acrilamida.
40

- Resinas de dicitropentadieno (DCPD): estas son resinas obtenidas bien mediante la modificación de cualquiera de los tipos de resina anteriores mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno; o bien haciendo reaccionar en primer lugar ácido maleico con dicitropentadieno, seguido por la fabricación de la resina como se muestra anteriormente para los otros tipos de resinas.

45 Todas estas resinas se pueden modificar según métodos conocidos por los expertos, p. ej. para conseguir un índice de acidez, un índice de hidroxilo o un índice de anhídrido inferior, o para hacerse más flexibles debido a la inserción de unidades flexibles en la cadena principal, etc.

La relación en peso de resina epoxídica a resina de poliéster insaturado y éster vinílico en la composición según la presente invención está preferiblemente en el intervalo 10:90 - 90:10, más preferiblemente 40:60 a 60:40.

50 La resina de poliéster insaturado o éster vinílico puede contener un monómero. Ejemplos de monómeros adecuados son compuestos monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno y derivados de estireno como α -metilestireno, viniltolueno, indeno, divinilbenceno, vinilpirrolidona, vinilsiloxano, vinilcaprolactama, estilbena, pero también ftalato de dialilo, dibencilidenacetona, alilbenceno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo,
55 compuestos alílicos que se usan para aplicación óptica (tales como dialilcarbonato de (di)etilenglicol), cloroestireno,

5 terc-butilestireno, terc-butilacrilato, dimetacrilato de butanodiol, y sus mezclas. Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos de (met)acrilato 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 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 triciclododecanodimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de glicidilo, bismaleimidas, citraconimidas, y sus mezclas.

10 La cantidad de monómero etilénicamente insaturado en la resina preacelerada es preferiblemente al menos 0,1% en peso, basado en el peso de la resina de poliéster insaturado o éster vinílico, más preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. Preferiblemente, la cantidad de monómero etilénicamente insaturado no es mayor de 50% en peso, más preferiblemente no mayor de 40% en peso, y lo más preferiblemente no mayor de 35% en peso.

15 Compuestos adicionales que pueden estar presentes en el primer lote, aparte de las resinas, el monómero y el peroxiéster opcional, son promotores y flexibilizadores.

Inhibidores/estabilizantes frente al almacenamiento también pueden estar presentes en el primer lote, pero no se requieren debido a que el acelerador está en el segundo lote.

Ejemplos de flexibilizadores son alcohol bencílico y polisulfuros.

Ejemplos de promotores son sales de carboxilato metálico, 1,3-dicetonas y compuestos que contienen fósforo.

20 Ejemplos de 1,3-dicetonas son acetilacetona, benzoiacetona y dibenzoiacetona, y acetoacetatos tales como dietilacetacetamida, dimetilacetacetamida, dipropilacetacetamida, dibutilacetacetamida, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo y acetoacetato de butilo.

25 Ejemplos sales de carboxilato metálico 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 a la solución de acelerador o la resina como tales, o se pueden formar in situ. Por ejemplo, los 2-etilhexanoatos de metal alcalino se pueden preparar in situ en la solución de acelerador, después de la adición a la solución del hidróxido de metal alcalino y el ácido 2-etilhexanoico.

30 Ejemplos de compuestos que contienen fósforo son compuestos de fósforo con las fórmulas $P(R)_3$ and $P(R)_3=O$, en las que cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono y grupos alcoxi con de 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, al menos dos grupos R se seleccionan bien de grupos alquilo o bien de grupos alcoxi. Ejemplos específicos de 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.

35 Los acetoacetatos son promotores particularmente preferidos. Se prefiere particularmente la dietilacetacetamida. Se prefiere aún más una combinación de dietilacetacetamida y 2-etilhexanoato potásico. También se prefiere una combinación de dietilacetacetamida y fosfato de dibutilo.

Agentes de curado amínicos adecuados para la resina epoxídica incluyen aminas primarias (incluyendo aminas alifáticas, aromáticas y modificadas), poliamidas, aminas terciarias y secundarias, e imidazoles. Agentes de curado preferidos son aminas e imidazoles. Aminas preferidas son las poliaminas. Se prefieren más las diaminas.

40 Ejemplos de diaminas adecuadas son isopropildiamina, diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminobutano, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,3-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, 1,5-diamino(2-metil)pentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, 1,6-diamino-(2,2,3-trietil)hexano, 1,6-diamino-(2,2,4-trimetil)hexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, isofoconadiamina, triciclododecanodiamina, dianilinetano, dianilinoéter, dianilinosulfona, 2,2',6,6'-tetraetildianilinetano, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, 1,5-diamino-3-oxapentano, α,ω -politetrahidrofurildiaminas, α,ω -poliglicoldiaminas (Jeffamine™), α,ω -polipropoxidiaminas (Jeffamines™), α,ω -polietoxipropoxidiaminas, ácido 3,5-diaminobenzoico, 3,4-diaminobenzofenona, 1,2-diaminociclohexano, diaminonaftaleno, diaminotolueno, m-xililendiamina y (orto-, meta- para)diaminobenceno.

50 Ejemplos de otras poliaminas adecuadas son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, poliamidoamina y aductos de cualquiera de estas aminas.

Preferiblemente, el agente de curado amínico está presente en la composición según la presente invención en una cantidad tal que la relación molar de la funcionalidad amina a la funcionalidad epoxi esté en el intervalo 1:5 a 5:1, más preferiblemente 1:2 a 2:1, y lo más preferiblemente alrededor de 1:1.

Se prefiere que al menos aproximadamente 70% en peso, más preferiblemente aproximadamente 80% en peso, del

segundo lote consista en agente de curado amínico. Este agente de curado amínico puede ser una sola amina o una mezcla de agentes de curado amínicos.

5 Compuestos de manganeso, cobre y hierro adecuados son sus haluros, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos, óxidos, carboxilatos, y complejos de estos metales con un ligando. Ejemplos de carboxilatos adecuados son lactato, 2-etilhexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetilacetato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato o naftenato.

Ejemplos de ligandos son piridina y los ligandos donantes de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados divulgados en el documento WO 2011/83309.

10 Compuestos de manganeso preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de manganeso, y los complejos con Mn de piridina y de los ligandos donantes de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados divulgados en el documento WO 2011/83309. Se puede usar uno cualquiera de compuestos de Mn(II), Mn(III), Mn(IV) y Mn(VII).

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

15 Compuestos de hierro preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etilhexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, acetato de hierro y complejos con hierro de piridina o los ligandos donantes de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados del documento WO 2011/83309. Se pueden usar tanto Fe(II) como Fe(III). Más preferiblemente, es un complejo con hierro(II) o hierro(III) de un ligando donante de nitrógeno tridentado o pentadentado según el documento WO 2011/83309.

20 Ligandos donantes de nitrógeno preferidos según el documento WO 2011/83309, tanto para Mn como para Fe, son los ligandos de bispidona y los ligandos de TACN-Nx. El ligando de bispidona preferido es 1,5-dicarboxilato de dimetil-2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona (N2py3o-CI). El ligando de TACN-Nx preferido es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN).

25 La cantidad total de metal de transición seleccionado de hierro, manganeso, cobre y sus mezclas en la composición según la presente invención es preferiblemente 0,5-75 mmol/kg de resina de poliéster insaturado y éster vinílico, más preferiblemente 2-50 mmol/kg, aún más preferiblemente 2-25 mmol/kg, y lo más preferiblemente 2-10 mmol/kg de resina de poliéster insaturado y éster vinílico.

30 Además del metal de transición seleccionado de hierro, manganeso, cobre y combinaciones de los mismos, el segundo lote puede contener otros compuestos metálicos, seleccionados de compuestos de cobalto, titanio, vanadio, estaño, cromo, níquel, molibdeno, germanio, estroncio, paladio, platino, niobio, antimonio, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, telurio, rubidio y/o bismuto. Los compuestos de cobalto son los menos preferidos debido a los problemas legislativos y de toxicidad relacionados con ese metal.

En una realización preferida, no están presentes compuestos metálicos distintos a compuestos de hierro, manganeso y/o cobre en el segundo lote.

35 La concentración total de metal de transición seleccionado de hierro, manganeso, cobre y sus mezclas en el segundo lote es preferiblemente 0,1-10% en peso, más preferiblemente 0,1-5% en peso, lo más preferiblemente 0,1-0,5% en peso.

Además del agente de curado amínico y el acelerador metálico, el segundo lote puede contener compuestos adicionales, tales como promotores y flexibilizadores.

40 Ejemplos de flexibilizadores son alcohol bencílico y polisulfuros.

Ejemplos de promotores adecuados son los listados anteriormente como adecuados para la incorporación en el primer lote. Estos promotores pueden estar presentes en el primer lote, el segundo lote o ambos.

La composición del segundo lote se puede preparar simplemente mezclando los ingredientes, a temperatura ambiente o una temperatura ligeramente superior (hasta aproximadamente 80°C).

45 El peróxido presente en la composición según la presente invención se usa para la iniciación del curado de la resina de poliéster insaturado o éster vinílico y puede ser cualquier peróxido conocido por los expertos por ser adecuado para este propósito. Preferiblemente, el peróxido es un peróxido orgánico. Peróxidos orgánicos adecuados incluyen peroxicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, y peróxidos de cetona.

50 El peróxido no se puede almacenar en el mismo lote que el acelerador metálico y el agente de curado amínico, debido a que estos compuestos podrían reaccionar. La mayoría de los peróxidos tampoco se pueden almacenar en el lote que contiene la combinación de resinas, debido a que eso también daría como resultado una reacción prematura. Sin embargo, los peroxiésteres, en particular el peroxibenzoato de terc-butilo y el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, se pueden almacenar con seguridad en el lote que contiene las resinas. Por lo tanto, con este tipo de

peróxido, es posible que la composición según la presente invención contenga solo dos lotes.

Cuando se desea que se incluyan otros peróxidos en la composición, se requiere un tercer lote que contenga dicho peróxido.

5 Peróxidos preferidos para estar presentes en la composición según la invención son hidroperóxidos y peróxidos de cetona. 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-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexilo, hidroperóxido de pinano e hidroperóxido de pineno. Peróxidos de cetona preferidos incluyen peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de metil-isopropil-cetona, peróxido de metil-isobutil-cetona, peróxido de ciclohexanona y peróxido de acetilacetona.

10 Por supuesto, también pueden estar presentes en la composición mezclas de dos o más de estos peróxidos.

También es posible combinar uno o más de los hidroperóxidos o peróxidos de cetona anteriores con otro tipo de peróxido, por ejemplo un peroxiéster. El último puede estar presente bien en el primer lote o bien en el tercero. Una combinación preferida es peróxido de metil-etil-cetona y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo.

15 Si la composición según la presente invención comprende un compuesto de manganeso, el uso de hidroperóxidos se prefiere sobre los peróxidos de cetona. Resulta que el uso combinado de un compuesto de manganeso y un peróxido de cetona puede dar como resultado espumación.

Para composiciones que no contienen manganeso, se usan preferiblemente peróxidos de cetona. El peróxido de cetona más preferido es el peróxido de metil-isopropil-cetona.

20 El peróxido está presente preferiblemente en la composición según la presente invención en una cantidad de 0,1-10% en peso, con relación al peso de resina de poliéster insaturado y éster vinílico, más preferiblemente 0,6-5% en peso, y lo más preferiblemente 0,5-2% en peso.

Además del peróxido, el tercer lote puede contener compuestos adicionales, tales como flemadores.

25 Ejemplos de flemadores adecuados son disolventes hidrocarbonados alifáticos, disolventes hidrocarbonados aromáticos y disolventes que soportan un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato o ácido carboxílico. Ejemplos de disolventes adecuados son disolventes hidrocarbonados alifáticos tales como bencina mineral y alcohol mineral inodoro (OMS, por sus siglas en inglés), 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 cetoglutarico, piruvatos, y ésteres de 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 glicoxal; alcohol bencílico; y ácidos grasos.

30

Las resinas se curan cuando todos los lotes de la composición se mezclan. El procedimiento de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura desde -15°C hasta 250°C, dependiendo del sistema iniciador, el sistema acelerador, los compuestos para adaptarse a la velocidad de curado, y la composición de resina que se va a curar. Preferiblemente, se lleva a cabo a temperaturas ambiente comúnmente usadas en aplicaciones tales como laminación manual, pulverización, arrollamiento de filamentos, moldeo por transferencia de resina, revestimiento (p. ej. revestimientos con capa de gel y estándar), producción de botones, colada centrífuga, láminas corrugadas o paneles planos, sistemas de reentubado, fregaderos a través del vaciado de compuestos, etc. Sin embargo, también se puede usar en SMC, BMC, técnicas de extrusión por estirado, y similares, para los que se usan temperaturas de hasta 180°C, más preferiblemente hasta 150°C, lo más preferiblemente hasta 100°C.

35

40

En una realización preferida, la resina se cura en presencia de una carga y/o una fibra de refuerzo. Ejemplos de fibras de refuerzo son fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida (p. ej. Twaron®), fibras naturales (p. ej. yute, kenaf, cáñamo industrial, lino, ramio, etc.). Ejemplos de cargas son cuarzo, arena, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, creta, hidróxido de calcio, arcilla y cal.

45

La resina curada se puede someter a un tratamiento de poscurado para optimizar más la dureza. Tal tratamiento de poscurado se realiza generalmente a una temperatura en el intervalo 40-180°C durante de 30 min. a 15 horas.

Las resinas curadas encuentran uso en diversas aplicaciones, incluyendo aplicaciones marinas, anclaje químico, tejados, construcción, reentubado, conductos y depósitos, suelos, álabes de molinos de viento, estratificados, etc.

50

Ejemplos

Los siguientes materiales se usaron en los ejemplos posteriores:

Palatal P4	- una resina de poliéster insaturado basada en ortorresina (de DSM resins)
Epikote 828	- una resina epoxídica líquida de viscosidad media producida a partir de bisfenol A y epiclorhidrina (de Momentive)
Aradur 3258	- un agente de curado epoxídico de aducto de poliamina (de Huntsman)
Butanox® P50	- peróxido de metil-isopropil-cetona (50% en peso en ftalato de dimetilo; de AkzoNobel)
Trigonox® K90	- hidroperóxido de cumilo (90% en peso en mezcla de disolventes aromáticos; de AkzoNobel)
Nouryact™ CF12	- una solución aceleradora basada en Cu de AkzoNobel
Nouryact™ CF13	- una solución aceleradora basada en Cu de AkzoNobel
Nouryact™ CF20	- una solución aceleradora basada en Mn de AkzoNobel
Nouryact™ CF31	- una solución aceleradora basada en Fe, Cu y Mn de AkzoNobel
Nouryact™ CF32	- una solución aceleradora basada en Fe y Cu de AkzoNobel
Nouryact™ 553S	- una solución aceleradora basada en Co y Cu de AkzoNobel
Accelerator NL51-P	- 2-Etilhexanoato de cobalto(II), Co al 6%, en mezcla de disolventes (de AkzoNobel)

Ejemplo 1

- 5 Se prepararon láminas estratificadas a partir de las composiciones listadas en la Tabla 1, como sigue.

Una placa de vidrio limpia se cubrió con una película de poliéster.

Los tres lotes de una composición se mezclaron a fondo y se extendieron sobre la superficie de la película. Posteriormente, esta composición se cubrió con otra película de poliéster; retirándose cualquier aire atrapado mediante el uso de un rodillo. Posteriormente, la película de poliéster se cubrió con una placa de vidrio. Las láminas estratificadas resultantes se curaron a 20°C.

10

La duración de empleo útil (tiempo de gelificación) es el tiempo entre la mezclado de los lotes y el momento en el que la mezcla ya no fluye usando el método de análisis estándar F/72.1. Este método de análisis estándar está disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals.

El tiempo requerido para que la capa externa esté libre de pegajosidad se determinó a mano.

- 15 "lento" significa que la capa externa no perdía su pegajosidad en 180 minutos.

"correcto" significa que la capa externa perdía su pegajosidad en 60-180 minutos.

"rápido" significa que la capa externa perdía su pegajosidad en menos de 60 minutos.

La dureza Shore D se determinó mediante el método estándar ASTM D2240.

Tabla 1

Cantidad (pep)									
Comp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Lote 1:									
Palatal P4	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Epikote 828	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Lote 2:									
Butanox P50	1	1	1		1	1			1
Trigonox K90				1			1	1	
Lote 3:									
Aradur 3258		25	25	25	25	25	25	25	25
CF12	0,5	0,5							
CF13			0,5						
CF20				1,5					
CF31							1,5		
CF32								1	1
553S						1			
NL-51-P					1				
Duración de empleo útil (min.)	35	3	2	15	145	2	18	12	9
Shore D/24h	Gomosa	60-70	60-70	75-80	gomosa	55-60	75-80	75-80	60-70
Libre de pegajosidad	lento	rápido	correcto	correcto	lento, espumación	correcto	rápido	rápido	rápido

Estos datos muestran que el uso de Co como el único compuesto metálico (véase el experimento con NL-51-P, que contiene sólo Co como compuesto metálico) da como resultado una curación significativamente más lenta que el uso de sistemas que contienen Cu, Fe y/o Mn. Por otra parte, los productos curados seguían siendo gomosos cuando se usaba solamente Co.

Ejemplo 2

Se prepararon láminas estratificadas a partir de las composiciones listadas en la Tabla 1, como sigue.

Una placa de vidrio limpia se cubrió con una película de poliéster.

Los tres lotes de una composición se mezclaron a fondo y se extendieron sobre la superficie de la película. Posteriormente, esta composición se impregnó con fibra de refuerzo usando un rodillo y posteriormente se cubrió con otra película de poliéster; retirándose cualquier aire atrapado mediante el uso de un rodillo. Posteriormente, la película de poliéster se cubrió con una placa de vidrio. Las láminas estratificadas resultantes se curaron a 20°C.

Se produjeron según este método láminas estratificadas reforzadas con carbono usando una textura de fibra de carbono y las composiciones 1 y 8 de la Tabla 1. La duración de empleo útil de estas láminas a 20°C era 5 y 12 minutos, respectivamente.

Ejemplo 3

Se produjeron láminas estratificadas reforzadas con Twaron® según el método del Ejemplo 2, usando tejido de fibras Twaron® con la composición 9 de la Tabla 1, que contenía adicionalmente 10 pep de alcohol bencílico. La duración de empleo útil de esta lámina a 20°C fue 9 minutos.

Ejemplo 4

Se produjeron láminas estratificadas reforzadas con fibra de vidrio según el método del Ejemplo 3, excepto porque se usó una composición similar a la composición 1 de la Tabla 1 pero que contenía solamente 0,2 pep de Nouryact CF12 y 10 pep de alcohol bencílico. La duración de empleo útil de estas láminas a 20°C era 8 minutos.

5 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se repitió con fibras Twaron®, dando como resultado la misma duración de empleo útil.

REIVINDICACIONES

1. Composición curable de múltiples lotes que comprende:
 - un primer lote que comprende una combinación de (i) una resina epoxídica, (ii) una resina de poliéster insaturado o éster vinílico y opcionalmente (iii) un peroxiéster,
- 5 - un segundo lote que comprende un agente de curado amínico para la resina epoxídica y al menos un compuesto de metal de transición seleccionado de compuestos de hierro, cobre y manganeso, y
- al menos cuando el primer lote no contiene un peroxiéster, un tercer lote que comprende a peróxido.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el metal de transición es cobre.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende dos lotes; comprendiendo el primer lote un peroxiéster.
- 10 4. Composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende tres lotes y en la que el primer lote comprende un peroxiéster.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peroxiéster se selecciona de peroxibenzoato de terc-butilo y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo.
- 15 6. Composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende tres lotes y en la que el primer lote no comprende un peroxiéster.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4, 5 o 6, en la que el peróxido presente en el tercer lote se selecciona de peróxidos de cetona e hidroperóxidos orgánicos.
- 20 8. Composición según la reivindicación 7, en la que el peróxido es un peróxido de cetona seleccionado del grupo que consiste en peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de metil-isopropil-cetona, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo e hidroperóxido de pinano.
9. Composición según la reivindicación 8, en la que el peróxido es peróxido de metil-isopropil-cetona.
10. Composición según la reivindicación 9, en la que el metal de transición es cobre.
- 25 11. Procedimiento para curar una combinación de (i) una resina epoxídica y (ii) una resina de poliéster insaturado o vinílica mezclando dicha combinación con (a) un peróxido y (b) una mezcla de un agente de curado amínico y al menos un compuesto metálico seleccionado de compuestos de hierro, cobre y manganeso.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la combinación se cura en presencia de una fibra de refuerzo y/o una carga.
- 30 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la fibra de refuerzo se selecciona de fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, una fibra natural, y sus combinaciones.
14. Procedimiento según la reivindicación 13 en el que la carga se selecciona de arena, cuarzo, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, creta, hidróxido de calcio, arcillas y cal.