

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 097**

51 Int. Cl.:

C08K 5/07 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2012 PCT/EP2012/066777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14032710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2012 E 12762556 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2890735**

54 Título: **Acelerador a base de hierro para curar de resinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2017

73 Titular/es:
**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:
**TALMA, AUKE GERARDUS;
KOERS, FREDERIK WILLEM KAREL y
REIJNDERS, JOHANNES MARTINUS GERARDUS
MARIA**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 097 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

Acelerador a base de hierro para curar de resinas

La presente invención se refiere a una solución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, y a una composición bicomponente, que comprende dicha composición de resina preacelerada.

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 ion de un metal de transición soluble como acelerador. El acelerador sirve para aumentar la actividad del agente oxidante a temperaturas más bajas y, en consecuencia, para acelerar el curado.

10 Los sistemas de aceleradores se pueden agregar a la resina que se va a curar de diferentes formas. Un método implica la adición de los ingredientes del acelerador individuales a la resina, antes de añadir el peróxido. Esto se puede hacer justo antes de la adición del peróxido o días o semanas antes de eso. En este último caso, se hace referencia a una composición de resina preacelerada, formada por la resina y los ingredientes del acelerador y se puede almacenar hasta su posterior uso y curar con el peróxido. Otro método implica la preparación previa de una solución de acelerador que contiene los ingredientes del acelerador, cuya solución se puede almacenar hasta su posterior uso y adición a la resina. Se puede preparar una resina preacelerada añadiendo los ingredientes individuales del sistema de acelerador a la resina o bien añadiendo estos ingredientes mezclados en forma de una solución aceleradora.

20 Los sistemas de aceleradores típicos comprenden una sal o complejo de un metal de transición. El metal de transición más utilizado para este fin es el cobalto. Sin embargo, la legislación exige la reducción de la cantidad de cobalto debido a su toxicidad.

Debido a ello, existe el deseo de proveer aceleradores libres de Co. Sin embargo, los sistemas de aceleradores libres de Co que han sido desarrollados hasta ahora no presentan el buen rendimiento de los tradicionales que contienen Co.

25 Ejemplos de documentos que describen tales sistemas aceleradores libres de Co son los documentos WO 2008/003492, WO 2008/003497, y WO 2008/003500. Los metales utilizados en los sistemas de aceleradores según estos documentos - en lugar de Co - son Mn, Cu, Fe, y Ti. Los sistemas de aceleradores descritos están presentes en una resina de poliéster o viniléster insaturado en forma de una resina preacelerada. Se dice que esta resina preacelerada contiene menos de 0,01 mmol de Co por kg de resina.

30 Se ha descubierto ahora que la reactividad de los sistemas de aceleradores basados en hierro puede potenciarse mediante la adición de un activador de la reactividad. Este activador de reactividad es una sal o complejo de un metal de transición que está presente en el sistema de acelerador en una pequeña cantidad en comparación con el compuesto de hierro.

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

35 (i) un compuesto de hierro seleccionado entre carboxilatos de hierro, complejos de hierro 1,3-dioxo y complejos de hierro dicitopentadienilo,

40 (ii) un compuesto de un segundo metal de transición; estando la relación en peso del primer metal de transición : segundo metal de transición en el intervalo de 3:1 a 200:1, (iii) un disolvente seleccionado de compuestos de fósforo y disolventes hidroxifuncionales, con la condición de que la solución de acelerador esté esencialmente libre de ácido ascórbico.

También se describe una composición de una resina preacelerada que comprende

(i) una resina curable,

(ii) un compuesto de hierro seleccionado entre carboxilatos de hierro, complejos de hierro 1,3-dioxo y complejos de hierro dicitopentadienilo, y

45 (iii) un compuesto de un segundo metal de transición; estando la relación en peso del primer metal de transición : segundo metal de transición en el intervalo de 3:1 a 200:1,

con la condición de que la resina preacelerada esté esencialmente libre de ácido ascórbico.

50 La invención se refiere, además, a una composición bicomponente como se define en la reivindicación 7, que comprende un primer componente y un segundo componente, comprendiendo el primer componente la composición de resina preacelerada como se ha definido anteriormente, comprendiendo el segundo componente un peróxido.

El compuesto de hierro está preferiblemente presente en la solución de acelerador, determinado como metal, en una cantidad de al menos 50 mmol/l, más preferiblemente de al menos de 100 mmol/l. Está presente en la solución de acelerador preferiblemente en una cantidad menor que 5000 mmol/l, más preferiblemente menor que 2.500 mmol/l, y lo más preferiblemente menor que 1.000 mmol/l.

- 5 El compuesto de hierro está preferiblemente presente en una resina preacelerada, determinado como metal, en una cantidad de al menos 1 mmol/kg de resina, más preferiblemente de al menos 2 mmol/kg de resina. Preferiblemente está presente en una cantidad no superior a 75 mmol/kg de resina, mas preferiblemente no superior a 50 mmol/kg de resina, aún más preferiblemente no superior a 25 mmol/kg de resina y lo más preferiblemente no superior a 10 mmol/kg de resina.

- 10 Los compuestos de hierro se seleccionan del grupo que consiste en carboxilatos de hierro, complejos de hierro 1,3-dioxo, y complejos de hierro dicilopentadienilo.

Ejemplos de carboxilatos de hierro adecuados son el lactato de hierro, el naftenato de hierro, el hexanoato de hierro 2-etilo (p.ej. octanoato de hierro), el formiato de hierro, el acetato de hierro, el propionato de hierro, el butirato de hierro, el pentanoato de hierro, el hexanoato de hierro, el heptanoato de hierro, el octanoato de hierro, el nonanoato de hierro, el decanoato de hierro, el neodecanoato de hierro y el dodecanoato de hierro,

- 15

Ejemplos de complejos de hierro 1,3-dioxo son el acetoacetato de hierro, y los complejos de hierro de acetilacetona, benzoilacetona, dibenzoilmetano, y acetoacetatos tales como dietilacetoacetamida, dimetilacetoacetamida, dipropilacetoacetamida, dibutilacetoacetamida, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo y acetoacetato de butilo.

- 20 Ejemplos de complejos de hierro dicilopentadienilo son complejos que comprenden hierro y dos ligandos ciclopentadienilo sustituidos o no sustituidos, en donde los sustitutos opcionales sobre el anillo ciclopentadienilo se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo, arilo y aralquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que pueden ser opcionalmente sustituidos con hereoátomos seleccionados entre O, N, S, Si y P. Un ejemplo de un complejo de hierro dicilopentadienilo es el ferroceno.

- 25 Pueden utilizarse tanto complejos de Fe (II) como de Fe (III).

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

- 30 Segundos metales de transición preferidos como activadores de reactividad de acuerdo con la presente invención son el cobre, el cobalto y el manganeso. Los compuestos de cobalto pueden utilizarse como segundo metal de transición (activador de reactividad) sin que se produzcan problemas legislativos y de toxicidad debido a las pequeñas cantidades que se pueden utilizar.

- 35 Compuestos adecuados de los segundos metales de transición son sales y complejos de los mismos, tales como sus haluros, nitrato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, óxido o carboxilatos. Ejemplos de carboxilatos adecuados son el lactato, 2-etilhexanoato, el acetato, el propionato, el butirato, el oxalato, el laurato, el oleato, el linoleato, el palmitato, el estearato, el acetilacetato, el octanoato, el nonanoato, el heptanoato, el neodecanoato o el naftenato.

- 40 El segundo metal de transición está preferiblemente presente en la solución de acelerador, determinado como metal, en una cantidad de al menos 10 mmol/l, más preferiblemente de al menos 25 mmol/l. Está preferiblemente presente en la solución de acelerador en una cantidad menor que 1.000 mmol/l, más preferiblemente menor que 500 mmol/l, y aún más preferiblemente menor que 250 mmol/l.

- 45 El segundo metal de transición está preferiblemente presente en una resina preacelerada, determinado como metal, en una cantidad de al menos 0,005 mmol/kg de resina, más preferiblemente de al menos 0,02 mmol/kg de resina. Está preferiblemente presente en una cantidad no superior a 0,5 mmol/kg de resina, más preferiblemente no superior a 0,25 mmol/kg de resina.

Aparte de los compuestos metálicos, la solución de acelerador de acuerdo con la presente invención contiene un disolvente seleccionado entre compuestos de fósforo y disolventes hidroxilo-funcionales.

- 50 Ejemplos de compuestos de fósforo adecuados son los compuestos con las fórmulas $P(R)_3$ y $P(R)_3=O$, 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. Es preferible que al menos dos grupos R se seleccionen entre grupos alquilo o bien grupos alcoxi. Ejemplos específicos de compuestos adecuados que contienen fósforo son el fosfato de dietilo, el fosfato de dibutilo, el fosfato de tributilo, el fosfato de trietilo (TEP), el fosfito de dibutilo, y el fosfato de trietilo.

La expresión "disolvente hidroxilo-funcional" incluye compuestos de la fórmula $HO-(CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O)_n-R^2$, en donde cada 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, $n=1-10$, $m=0$ o 1, y R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-10 átomos de carbono. Lo más preferible cada R^1 se seleccione independientemente entre H, CH_3 y CH_2OH . Ejemplos de disolventes hidroxifuncionales adecuados son los glicoles como dietilen- monobutil-éter, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, y polietilenglicoles, glicerol, y pentaeritritol.

- 5 Además, la solución de acelerador de acuerdo con la presente invención puede comprender compuestos orgánicos adicionales, tales como disolventes de hidrocarburos alifáticos, disolventes de hidrocarburos aromáticos y disolventes que lleven un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato o ácido carboxílico. Ejemplos de disolventes adecuados son disolventes de hidrocarburos alifáticos tales como el alcohol blanco y el alcohol mineral inodoro (OMS), disolventes de hidrocarburos aromáticos tales como los naftenos y las mezclas de naftenos y parafinas, isobutanol; pentanol; 1,2-dioximas, N-metilpirrolidiona, N-etilpirrolidiona; 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 el palmitato ascórbico; aldehídos; mono- y diésteres, más en particular malonato de dietilo y succinatos; 1,2-dicetonas, en particular diacetilo y glicoxal; alcohol bencílico, y alcoholes grasos.
- 10
- 15 La cantidad total de disolvente preferiblemente presente en la solución de acelerador es de 1-50% en peso, más preferiblemente de 5-30% en peso. En la resina preaceleradora preferiblemente 0,1-100 g/kg de resina, más preferiblemente 0,5-60 g/kg de resina.

La solución de acelerador y la resina preacelerada están esencialmente libres de ácido ascórbico - lo que significa que la solución contiene menos del 1% en peso de ácido ascórbico y la resina preacelerada contiene menos del 0,01% en peso de ácido ascórbico - porque el ácido ascórbico tiende a contrarrestar el efecto del activador de la reactividad. En presencia de ácido ascórbico, el segundo metal puede actuar como inhibidor en lugar de activador de reactividad.

20

Dentro de esta memoria descriptiva, la expresión ácido ascórbico incluye ácido L-ascórbico y ácido D-isoascórbico. Lo más preferiblemente, ni la solución de acelerador ni la resina preacelerada de acuerdo con la presente invención contienen ácido ascórbico.

25

La solución de acelerador y la resina preacelerada pueden opcionalmente contener uno o más promotores, bases, agua, inhibidores, aditivos, y/o cargas.

Hay dos clases importantes de promotores: sales de carboxilato de amonio, metales alcalinos, o metales alcalinotérreos y 1,3-dicetonas.

- 30 Ejemplos de 1,3-dicetonas son la acetilacetona, la benzoin acetona y el dibenzoin metano, y acetoacetatos tales como la dietilacetoacetamida, la dimetilacetoacetamida, la dipropilacetoacetamida, la dibutilacetoacetamida, el acetoacetato de metilo, el acetoacetato de etilo, el acetoacetato de propilo y el acetoacetato de butilo.

Ejemplos de sales de carboxilato de metal de amonio adecuadas, metales alcalinos, y metales alcalinotérreos son los 2-etilhexanoatos (es decir octanoatos), nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos, y naftenatos. El metal alcalino preferido es el K. Las sales se pueden añadir a la solución de acelerador o la resina como tal, o pueden formarse *in situ*. Por ejemplo, se pueden preparar 2-etilhexanoatos de metal alcalino *in situ* en la solución de acelerador, después de la adición del hidróxido de metal alcalino y del ácido 2-etilhexanoico a la solución.

35

Los acetoacetatos son particularmente preferidos como promotores. La dietilacetoacetamida es particularmente preferida. Incluso más preferida es una combinación de dietil acetoacetamida y 2-etilhexanoato de potasio.

- 40 Si uno o más promotores está/están presentes en la solución de acelerador, su cantidad es preferiblemente al menos de 0,01% en peso, más preferiblemente de al menos 0,1% en peso, aún más preferiblemente de al menos 1% en peso, más preferiblemente de al menos 10% en peso, y más preferiblemente de al menos 20% en peso; preferiblemente no más del 90% en peso, más preferiblemente no más del 80% en peso, y lo más preferiblemente no más del 70% en peso, todo basado en el peso total de la solución de acelerador.

45 Las bases que contienen nitrógeno adecuadas para estar presentes en la solución de acelerador y la resina preacelerada son aminas primarias, secundarias y terciarias tales como la trietilamina, la dimetilaniлина, la dietilaniлина o N,N-dimetil-p-toludina (DMPT), poliaminas tales como 1,2- (dimetilamina) etano, aminas secundarias tales como dietilamina, aminas etoxiladas tales como la trietanolamina, el dimetilaminoetanol, la dietanolamina, o la monoetanolamina, y aminas aromáticas tales como la piridina o la biperidina. La base que contiene nitrógeno está preferiblemente presente en la solución de acelerador en una cantidad de 5-50% en peso. En la resina preaceleradora está preferiblemente presente en una cantidad de 0,5-10 g/kg de resina.

50

La solución de acelerador puede comprender opcionalmente agua. Si está presente, el contenido de agua de la solución preferiblemente es de al menos 0,01% en peso y más preferiblemente de al menos 0,1% en peso. Preferiblemente, el contenido de agua no es más del 50% en peso, más preferiblemente no más del 40% en peso, más preferiblemente no más del 20% en peso, aún más preferiblemente no más del 10% en peso y lo más preferiblemente no más del 5%, todo basado en el peso total de la solución de acelerador.

55

La solución de acelerador se puede preparar simplemente mezclando los ingredientes, opcionalmente con etapas intermedias de calentamiento y/o mezcla. El complejo de hierro puede añadirse como complejo a la solución o puede formarse in situ añadiendo el ligando y otra sal de hierro a la solución. La resina preacelerada se puede preparar de diversas maneras: mezclando los ingredientes individuales con la resina, o mezclando la resina, incluyendo el monómero opcional, con la solución de acelerador de acuerdo con la presente invención. Se prefiere el último método.

Resinas adecuadas para ser curadas utilizando la solución de acelerador según la invención y que están presentes en la composición de resina preacelerada incluyen resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturado (UP), resinas de éster vinílico, resinas de (met)acrilato, poliuretanos, resinas epoxi, y mezclas de los mismos. Las resinas preferidas son las resinas de (met)acrilato, las resinas UP y las resinas de éster vinílico. En el contexto de la presente solicitud, las expresiones "resina de poliéster insaturado" y "resina UP" se refieren a la combinación de resina de poliéster insaturado y un compuesto monomérico etilénicamente insaturado. La expresión "resina de (met)acrilato" se refiere a la combinación de resina de acrilato o de metacrilato y un compuesto monomérico etilénicamente insaturado. Las resinas UP y las resinas de acrilato como las definidas anteriormente son práctica común y están comercialmente disponibles. El curado se inicia generalmente añadiendo la solución de acelerador de acuerdo con la invención y el iniciador (peróxido) a la resina, o bien añadiendo el peróxido a la resina preacelerada.

Resinas UP adecuadas para ser curadas mediante el procedimiento de la presente invención son las llamadas orto-resinas, iso-resinas, resinas iso-npg y resinas de dicitlopentadieno (DCPD). Ejemplos de tales resinas son las resinas de tipo maleico, fumárico, alílico, vinílico, y las resina tipo epoxi, resinas de bisfenol A, resinas tereftálicas y resinas híbridas.

Las resinas de ésteres vinílicos incluyen resinas de acrilato, basadas en, 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.

Ejemplos de compuestos monoméricos etilénicamente insaturados incluyen estireno y derivados de estireno como α -metilestireno, viniltolueno, indeno, divinilbenceno, vinilpirrolidona, vinilsiloxano, vinilcaprolactama, estilbeno, pero también dialilftalato, dibencilidenacetona, alilbenceno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos alílicos que se usan en aplicaciones ópticas (tales como el carbonato de (di)etilenglicol dialilo), cloroestireno, terc-butilestireno, acrilato de terc-butilo, dimetacrilato de butanodiol y mezclas de los mismos. Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos de (met)acrilatos son el di(met)acrilato de PEG200, el di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, el di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, el di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, el 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 triciclododecano dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de glicidilo, (bis)maleimidias, citraconimidias, (bis) itaconimidias, y mezclas de los mismos.

La cantidad de monómero etilénicamente insaturado en la resina preacelerada es preferiblemente de al menos 0,1% en peso, basado en el peso de la resina, más preferiblemente al menos de 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos de 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.

Si se utiliza una solución de acelerador para curar una resina o para preparar una resina preacelerada, la solución de acelerador se emplea generalmente en cantidades de al menos 0,01% en peso, preferiblemente de al menos 0,1% en peso, y preferiblemente no más del 5% en peso, más preferiblemente no más del 3% en peso de la solución de acelerador, basado en el peso de la resina.

Peróxidos adecuados para curar la resina incluyen peróxidos inorgánicos y peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de cetonas convencionales, peróxiésteres, peróxidos de diarilo, peróxidos de dialquilo y peroxidicarbonatos, pero también peroxidicarbonatos, peroxicetales, hidroperóxidos, peróxidos de diacilo y peróxido de hidrógeno. Los peróxidos preferidos son los hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxiésteres, y peroxidicarbonatos. Incluso más preferidos son los hidroperóxidos y los peróxidos de cetona. 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, hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de terpeno e hidroperóxido de pineno. Peróxidos cetónicos preferidos incluyen peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, y peróxido de acetil acetona.

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

Un peróxido particularmente preferido es el peróxido de metil etil cetona. El experto en la materia comprenderá que estos peróxidos pueden combinarse con aditivos convencionales, por ejemplo, cargas, pigmentos y flegmatizadores.

Ejemplos de flegmatizadores son ésteres hidrofílicos y disolventes de hidrocarburos. La cantidad de peróxido a utilizar para curar la resina es preferiblemente de al menos 0,1 por cien de resina (pcr), más preferiblemente de al menos 0,5 pcr, y lo más preferiblemente de al menos 1 pcr. La cantidad de peróxido es preferiblemente de no más de 8 pcr, más preferiblemente de no más de 5 pcr, lo más preferiblemente de no más de 2 pcr.

- 5 Cuando el peróxido se mezcla con la resina preacelerada, se añade a una premezcla de resina y solución de acelerador, o se mezcla previamente con la resina después de lo cual se añade la solución de acelerador. La mezcla resultante se mezcla y se dispersa. El proceso de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura desde -15°C hasta 250°C, dependiendo del sistema iniciador, del sistema acelerador, de los compuestos para adaptar la velocidad de curado, y de la composición de la resina a curar. Preferiblemente, se lleva a cabo a temperaturas ambiente comúnmente usadas en aplicaciones tales como colocación manual, pulverización, enrollamiento de filamentos, moldeo por transferencia de resina, recubrimiento (p. ej. capa de gel y revestimientos estándar), producción de botones, fundición centrífuga, láminas onduladas o paneles planos, sistemas de revestimiento, fregaderos de cocina a través de compuestos de vertido, etc. Sin embargo, también puede usarse en SMC, BMC, técnicas de pultrusión, y similares, para los cuales se emplean temperaturas de hasta 180 °C, más preferiblemente de hasta 150 °C, lo más preferiblemente de hasta 100°C.

Otros aditivos opcionales pueden emplearse en el proceso de curado, tales como cargas, fibras, pigmentos, inhibidores, co-agentes y promotores.

Ejemplos de fibras son fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida (p.ej. Twaron®), fibras naturales (p. ej. yute, kenaf, cáñamo industrial, lino, ramio, etc.).

- 20 Ejemplos de cargas son cuarzo, arena, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, tiza, hidróxido de calcio, arcillas, y cal.

La resina curada puede someterse a un tratamiento de post-curado para optimizar aún más la dureza. Dicho tratamiento de post-curado se lleva a cabo generalmente a una temperatura en el intervalo de 40-180°C durante 30 minutos a 15 horas.

- 25 Las resinas curadas encuentran uso en diversas aplicaciones, incluyendo aplicaciones marinas, anclaje químico, techado, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, pavimentos, aspas de molinos de viento, laminados, etc.

Ejemplos

Ejemplo de Referencia

- 30 Se prepararon cuatro soluciones aceleradoras que contenían Fe disolviendo 1% en peso de un compuesto de hierro en fosfato de trietilo (TEP); los compuestos de hierro utilizados se enumeran en la Tabla 1. Como referencia adicional, se utilizó un acelerador comercialmente disponible NL-53 (ex-AkzoNobel), que comprende 2-etilhexanoato de cobalto (II) en una cantidad de 10% en peso de Co (como metal).

- 35 Estas soluciones de acelerador - 2 pcr (por cien de resina) - se usaron para curar una resina de poliéster insaturado a base de ácido ortóftálico (resina Palatal® P6 ex DSM) a 20 °C con 1,5 pcr de peróxido de metil etil cetona (Butanox® M50, ex-AkzoNobel).

- 40 El comportamiento de curado se analizó por el método de la Society of Plastic Institute (método SPI F/77.1; disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals). Este método conlleva medir el pico de exotermia, el tiempo hasta el pico y el tiempo de gelificación. De acuerdo con este método, se vertieron 25 g de una mezcla que comprende 100 partes de resina, 1,5 partes de peróxido y 2 partes de solución de acelerador en un tubo de ensayo y se colocó un termopar a través de la envolvente en el centro del tubo. El tubo de vidrio se colocó luego en una habitación climatizada mantenida a 20 °C y se midió la curva de tiempo-temperatura. A partir de la curva, se calculó el siguiente parámetro:

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

- 45 Los resultados se muestran en la Tabla 1, en la que se observa que estas soluciones de hierro no son capaces de acelerar el curado en estos sistemas.

Tabla1

	Tg	curado
Acelerador NL-49P	12 min	+ (buen curado)
Fe(II) octanoato	>70 h	- (no curado, no gelificado)
ferroceno	>70 h	- (no curado, no gelificado)
acetilacetato de Fe(III)	>70 h	- (no curado, no gelificado)
acetilacetato de Fe(II)	>70 h	- (no curado, no gelificado)

Ejemplo 1

5 Se repitió el Ejemplo de Referencia anterior con un 1% en peso de octanoato de hierro/TEP, excepto que se añadió una pequeña cantidad de un segundo compuesto metálico a la resina.

10 La Tabla 2 presenta los resultados y muestra que una pequeña cantidad de un compuesto metálico adicional resulta en un enorme aumento en la actividad de curado. Que este aumento no es simplemente debido al metal adicional se demuestra por el hecho de que, al repetir el experimento con la misma cantidad de Acelerador NL-53 sin el octanoato de hierro, el curado requirió 18 minutos. En otras palabras: es debido al efecto sinérgico del compuesto de hierro y la pequeña cantidad del segundo metal lo que ha producido los buenos resultados.

Tabla 2

Segundo compuesto metálico	Cantidad (10^{-3} pcr, como metal)	Tg	curado
Ninguno	-	> 70 h	-
Ac. NL-53 (10 % en peso Co)	0,90	11 min	+
Ac. 553 (1,7 % en peso Co, 0,3 % en peso Cu)	0,18	14 min	+
Ac.383 (3,9 % en peso Co, 0,16 % en peso Cu)	0,36	6 min	+
Ac NL-23 (3 % en peso Co)	0,27	4 min	+
Cu(I)Cl (5 % en peso Cu)	0,45	10 min	+
Polycure (1 % en peso Mn)	0,09	3 min	+

Ejemplo 2

El ejemplo 1 se repitió con diferentes compuestos de hierro (todos 1 % en peso compuesto de hierro/TEP).

15 La Tabla 3 presenta los resultados y confirma los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 también para otros compuestos de hierro.

Tabla 3

Compuesto de hierro	Cantidad de compuesto de hierro (pcr)	Segundo compuesto metálico	Cantidad del segundo metal (10^{-3} pcr, como metal)	Tg	curado
Ferroceno	2	Co	0,9	13 min	+
acetoacetonato de Fe(III)	2	Co	0,9	5 min	+
acetoacetonato de Fe(III)	2	Mn	0,09	3 min	+
acetoacetonato de Fe(III)	2	Co	0,19	9 min	+
acetoacetonato de Fe(III)	2	Co	0,045	38 min	+
acetoacetonato de Fe(II)	2	Co	0,9	8 min	+
acetoacetonato de Fe(II)	2	Co	0,18	17 min	+
acetoacetonato de Fe(II)	2	Co	0,2	15 min	+
acetoacetonato de Fe(II)	2	Mn	0,05	18 min	+
acetoacetonato de Fe(II)	2	Cu(I)	0,3	141 min	+

REIVINDICACIONES

1. Solución de acelerador adecuada para formar un sistema redox con peróxidos, que comprende
 - (i) un compuesto de hierro seleccionado entre carboxilatos de hierro, complejos de hierro, 1,3 dioxo, y complejos de dicitopentadienilo de hierro,
- 5 (ii) un compuesto de un segundo metal de transición; estando la relación en peso de hierro : segundo metal de transición en el intervalo de 3:1 a 200:1,
 - (iii) un disolvente seleccionado entre compuestos de fósforo y disolventes hidroxifuncionales,
 con la condición de que la solución de acelerador contenga menos de un 1% en peso de ácido ascórbico.
- 10 2. Solución de acelerador de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo metal de transición se selecciona del grupo formado por Co, Ti, Mn, Cu, Sn, Cr, Ni, Mo, Ge, Sr, Pd, Pt, Nb, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Te, Rb y Bi.
3. Solución de acelerador de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el segundo metal de transición se selecciona del grupo formado por Co, Mn y Cu.
- 15 4. Solución de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el compuesto de hierro está presente en la solución, determinado como metal, en una cantidad de 50-5.000 mmol/l.
5. Solución de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el segundo metal de transición está presente en la solución en una cantidad de 10-1000 mmol/l.
6. Solución de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un compuesto de un metal alcalino o alcalinotérreo, un compuesto que contiene fósforo, y/o una 1,3-dicetona.
- 20 7. Composición bicomponente que comprende un primer componente y un segundo componente, comprendiendo el primer componente una composición de resina preacelerada que comprende
 - (i) una resina curable,
 - (ii) un compuesto de hierro seleccionado entre carboxilatos de hierro, complejos de hierro 1,3 - dioxo, y complejos de dicitopentadieno de hierro,
- 25 (iii) un compuesto de un segundo metal de transición; estando la relación en peso de hierro: segundo metal de transición en el intervalo de 3: 1 a 200: 1

con la condición de que la resina pre-acelerada contenga menos de un 0,01% en peso de ácido ascórbico,

el segundo componente comprende un peróxido seleccionado del grupo formado por hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxicarbonatos, y peroxiésteres.
- 30 8. Composición bicomponente de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el segundo metal de transición se selecciona del grupo formado por Co, V, Ti, Mn, Cu, Sn, Cr, Ni, Mo, Ge, Sr, Pd, Pt, Nb, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Te, Rb, y Bi.
9. Composición bicomponente de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el segundo metal de transición se selecciona del grupo formado por Co, V, Mn y Cu.
- 35 10. Composición bicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en la que el compuesto de hierro está presente en la resina preacelerada, determinado como metal, en una cantidad de 1-75 mmol/kg resina.
11. Composición bicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en la que el segundo metal de transición está presente en la resina pre-acelerada, determinado como metal, en una cantidad de
 40 0.005-0.5 mmol/kg resina.
12. Composición bicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en la que la resina preacelerada comprende, además, un compuesto de un metal alcalino o alcalinotérreo, un compuesto que contiene fósforo, y/o una 1,3-dicetona.
- 45 13. Composición bicomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-11, en la que la resina curable es una resina de un poliéster insaturado, una resina de éster de vinilo o una resina de (met)acrilato.