

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 108**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3432 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/EP2013/073608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO2014076072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13789788 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2920235**

54 Título: **Composición de resina termoestable**

30 Prioridad:

14.11.2012 EP 12192618

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

23.06.2017

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**HILKER, IRIS;
JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS y
POSTHUMUS, WILLEM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 619 108 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

Composición de resina termoestable

5 La presente invención se refiere a composiciones de resina termoestables curables radicalmente a temperatura ambiente que comprenden (a) resina de poliéster insaturado y/o resina con funcionalidad poliéster, (b) diluyente reactivo y (c) un compuesto de metal de transición soluble en la mezcla de resina (a) y diluyente reactivo (b). El compuesto de metal de transición actúa como un acelerador para el curado (reticulación) de la composición de resina a temperatura ambiente, curado que se inicia mediante radicales libres generados preferiblemente por la descomposición de peróxido. El término "composición de resina termoestable curable radicalmente a temperatura ambiente" significa que la composición es capaz de someterse a condiciones a temperatura ambiente que llevan la composición a un estado curado o termoestable y que el curado se inicia mediante radicales libres.

10 Las composiciones de resina de poliéster insaturado (UP) y las composiciones de resina con funcionalidad metacrilato se usan mucho para diversas aplicaciones estructurales tales como, a modo de ejemplo, en barcos, álabes de molinos de viento, depósitos y conductos, SMC, BMC, etc. Hoy en día, el estireno todavía se aplica comúnmente como diluyente reactivo de elección. De hecho, muchas de las propiedades deseadas de las composiciones de resina de poliéster insaturado curadas y las composiciones de resina con funcionalidad metacrilato curadas se deben al uso de estireno.

20 El curado de composiciones de resina que comprende una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato se puede realizar mediante una polimerización con reticulación con crecimiento de la cadena por radicales libres entre la insaturación en el diluyente reactivo y la insaturación en el esqueleto de la resina, presentes en la composición de resina. La polimerización con reticulación con crecimiento de la cadena por radicales libres se inicia mediante radicales libres que se pueden generar mediante la descomposición de peróxidos, en cuyo caso se usan peróxidos como iniciadores para la polimerización con reticulación con crecimiento de la cadena por radicales libres. Para acelerar la descomposición del peróxido, se puede usar un acelerador. Los sistemas de poliéster insaturado en estireno del estado de la técnica generalmente se están curando bajo la influencia de peróxidos y frecuentemente se preaceleran mediante la presencia de compuestos metálicos como, a modo de ejemplo, sales de cobalto a fin de poder efectuar el curado a temperatura ambiente. El naftenato de cobalto y el octanoato de cobalto son los aceleradores más ampliamente usados; véanse, a modo de ejemplo, los documentos EP-0761737-A1, JP-42005092 B, US-A-4.329.263, US-A-3.584.076, US-A-3.297.789. Un excelente artículo de revisión de M. Malik y cols. en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2&3), p.139-165 (2000) da una buena visión general del estado actual de estos sistemas de resina. El curado se trata en el capítulo 9.

35 El gran efecto beneficioso del estireno sobre las propiedades mecánicas deseadas hace muy difícil reemplazar el estireno por otros diluyentes reactivos sin afectar perjudicialmente a las propiedades mecánicas de los objetos curados. Sin embargo, debido a razones medioambientales, especialmente el incremento de las preocupaciones acerca de la seguridad de los trabajadores cuando trabajan con estireno, existe un fuerte deseo de reemplazar el estireno en las composiciones de resina de poliéster insaturado/resina con funcionalidad metacrilato sin afectar negativamente demasiado al curado y/o las propiedades mecánicas.

40 La posibilidad de usar ésteres vinílicos como sustitución del estireno a la luz de las susodichas preocupaciones ya ha sido presentada por Froehling en 1982 (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, p. 3577-3584 (1982)). En este documento describió el curado de mezclas de resina de poliéster insaturado (UP)-éster vinílico usando el muy conocido sistema basado en cobalto o basado en vanadio. El hecho de que usara un perfil de curado de 24 horas a temperatura ambiente seguido por 24 horas a 60°C y por 24 horas a 80°C o 100°C, es decir un ciclo de curado total de 72 horas, indica fuertemente que los sistemas de curado estándar basados en Co o V son insuficientes con respecto a la reactividad a temperaturas inferiores, como, a modo de ejemplo, temperatura ambiente. De hecho, como se demostrará en la parte experimental, cuando se usa V o Co, es muy difícil curar una resina de poliéster insaturado diluida en un éster vinílico a temperatura ambiente.

45 Además de esta reactividad insuficiente a temperatura ambiente, ambos catalizadores metálicos tienen otras desventajas importantes. A modo de ejemplo, el uso de sales de cobalto como catalizador de metal de transición en resinas de UP es hoy en día una preocupación medioambiental aún superior que el estireno ya que incluso se anticipa que las sales de cobalto usadas se clasificarán como carcinógenas. Se puede encontrar fondo toxicológico en J. Environ. Monit., 2003, 5, 675-680, Woodhall Stopford y cols., Bioaccessability testing of cobalt compounds. El uso de vanadio siempre da como resultado objetos verdes, haciéndolos así inadecuados para cualquier aplicación en la que los colores sean importantes tal como, a modo de ejemplo, capas de gel. Por otra parte, el uso de vanadio puede tener una influencia perjudicial sobre la estabilidad al almacenamiento. Por ejemplo, usando una resina de poliéster insaturado en estireno, la estabilidad al almacenamiento cuando se usa un complejo de vanadio está limitada ya que la resina con el V dentro se gelificaba espontáneamente en menos de 2 semanas de almacenamiento.

60 Por consiguiente, todavía existe una necesidad de sistemas de curado alternativos (en cuanto a la eficacia de curado), pero más ecológicos para el curado radical a temperatura ambiente de composiciones de resina que

comprenden resina de poliéster insaturado y/o resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo. Por otra parte, especialmente para el curado radical a temperatura ambiente radical de tales composiciones de resina en las que el diluyente reactivo es un éster vinílico, existe una necesidad de sistemas de curado mejorados. Según se usa en la presente, un éster vinílico es un compuesto que comprende al menos un $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})-$.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que se puede obtener un curado eficaz iniciado por peróxido a temperatura ambiente cuando se usa una composición de resina termoestable que comprende:

- a) Resina copolimerizable radicalmente seleccionada del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas con funcionalidad metacrilato y cualquier mezcla de las mismas,
- b) Diluyente reactivo [disolvente copolimerizable],
- c) Una sal de cobre, un complejo de cobre, una sal de hierro y/o un complejo de hierro, y
- d) Una enamina.

Se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de resina según la invención se pueden curar eficazmente con un peróxido a temperatura ambiente. Según se usa en la presente, un curado eficaz significa que el tiempo de gelificación que se puede obtener mediante curado a temperatura ambiente con peróxido de la composición de resina de la presente invención es comparable a o inferior que el tiempo de gelificación que se puede obtener con una composición de resina similar que comprende a) y b) y naftenato de cobalto u octanoato de cobalto, pero no c) y d), en el caso de que el naftenato de cobalto o el octanoato de cobalto sea capaz de acelerar el curado con peróxido a temperatura ambiente de composiciones de resina similares que comprenden a) y b), pero no c) y d). En el caso de que el naftenato de cobalto o el octanoato de cobalto no sea capaz de acelerar suficientemente el curado con peróxido a temperatura ambiente de composiciones de resina similares que comprenden a) y b), pero no c) y d), un curado eficaz significa que el tiempo de gelificación que se puede obtener mediante el curado a temperatura ambiente con peróxido de la composición de resina de la presente invención es sustancialmente inferior que el tiempo de gelificación que se puede obtener con una composición de resina similar que comprende a) y b) y naftenato de cobalto u octanoato de cobalto, pero no c) y d). Una ventaja adicional de la presente invención es que también se pueden obtener un tiempo máximo corto y/o una temperatura máxima alta. En el curado de resinas de poliéster insaturado y/o resinas con funcionalidad metacrilato, el tiempo de gelificación es una característica muy importante de las propiedades de curado, véase por ejemplo W. D. Cook y cols. en Polym. Int. Vol.50, 2001. Además, también son importantes el tiempo desde que se alcanza el tiempo de gelificación hasta que se alcanza la temperatura máxima y el nivel de la temperatura máxima (una temperatura máxima superior generalmente da como resultado un mejor curado).

Por ejemplo, los inventores encontraron sorprendentemente que este sistema de curado (combinación de c), d) y peróxido) es capaz de proporcionar un curado a temperatura ambiente muy eficaz de resinas de poliéster insaturado y/o resinas con funcionalidad metacrilato diluidas en diluyentes de éster vinílico. Por otra parte, encontraron sorprendentemente que este sistema de curado es además tan eficaz o incluso más eficaz en comparación con los sistemas de curado basados en cobalto estándar para resinas de poliéster insaturado y/o resinas con funcionalidad metacrilato diluidas en estireno, permitiendo además de ese modo un sistema de curado alternativo o incluso más eficaz para resinas diluidas en estireno.

Una ventaja adicional de la presente invención es que se proporcionan composiciones de resina reticulables con peróxido a temperatura ambiente que se pueden usar para preparar partes curadas que tienen una dureza de Barcol mejorada, en particular en comparación con composiciones de resina similares que no comprenden compuesto c) o con composiciones de resina similares que no comprenden compuesto c), pero sí naftenato de cobalto u octanoato de cobalto. La dureza de Barcol es una indicación del grado de curado del material.

Se ha encontrado sorprendentemente que solo la combinación de una enamina d) con una a sal de cobre, un complejo de cobre, una sal de hierro y/o un complejo de hierro es capaz de proporcionar una aceleración eficaz del curado con peróxido a temperatura ambiente de composiciones de resina que comprenden una resina de poliéster insaturado y/o resina con funcionalidad metacrilato (a) y diluyente reactivo (b) y/o dureza de Barcol mejorada de la parte curada, mientras que la combinación de enamina d) con otras sales o complejos de metales de transición, tales como sales metálicas de Co, V, Mn, Ti o Zr, no proporciona una aceleración eficaz o proporciona una aceleración menos eficaz y/o proporciona una dureza de Barcol inferior de la parte curada.

Las composiciones de resina termoestable se endurecen mediante reacción química, a menudo generando calor cuando se forman, y no se pueden fundir o reformar fácilmente una vez endurecidas. Las composiciones de resina son líquidas a temperaturas ambiente y presiones atmosféricas, de modo que se pueden usar para impregnar refuerzos, a modo de ejemplo refuerzos fibrosos, especialmente fibras de vidrio, y/o cargas pueden estar presentes en la composición de resina, pero, cuando se tratan con iniciadores formadores de radicales adecuados (también

denominados agentes de curado o endurecedores), los diversos componentes insaturados de la composición de resina se reticulan entre sí a través de un mecanismo de copolimerización por radicales libres para producir una masa termoestable dura (también denominada parte estructural).

5 La resina de poliéster insaturado que puede estar comprendida en la composición de resina según la invención se puede seleccionar adecuadamente de las resinas de poliéster insaturado (UP) que son conocidas por los expertos. Las resinas de poliéster insaturado se caracterizan por tener insaturaciones C=C que están conjugadas con un enlace carbonílico y preferiblemente comprende unidades constitutivas de ácido fumárico y/o maleico. Ejemplos de resinas de poliéster insaturado adecuadas que se van a usar en la composición de resina de la presente invención se subdividen en las categorías que son clasificadas por M. Malik y cols. en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., 10 C40(2&3), p.139-165 (2000).

(1) Ortorresinas: estas se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol-A hidrogenado.

15 (2) Isorresinas: estas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones superiores de diluyente reactivo que las ortorresinas.

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

(4) Cloréndicos: son resinas preparadas a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la preparación de las resinas de UP.

20 Además, estas clases de resinas también denominadas resinas de dicitropentadieno (DCPD) se clasifican como resinas de poliéster insaturado. La clase de resinas de DCPD se obtiene bien mediante modificación de cualquiera de los tipos de resina anteriores mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o se obtienen alternativamente al hacer reaccionar en primer lugar un diácido, por ejemplo ácido maleico, con dicitropentadieno, seguido por las etapas habituales para fabricar una resina de poliéster insaturado, también denominada una resina de maleato de DCPD.

La composición de resina según la invención comprende resina copolimerizable radicalmente. La resina copolimerizable radicalmente presente en la composición de resina según la invención es/son una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato. Las resinas con funcionalidad metacrilato son resinas que contienen al menos un grupo terminal funcional metacrilato. Esto también incluye la clase de resinas de éster vinílico-uretano (también denominadas resinas de uretano-metacrilato). Las resinas con funcionalidad metacrilato preferidas son oligómeros o polímeros que contienen al menos un grupo terminal funcional metacrilato. Resinas con funcionalidad metacrilato que tienen sitios insaturados solamente en la posición terminal se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de oligómeros o polímeros epoxídicos (p. ej., éter diglicídico de bisfenol-A, epóxidos del tipo fenol-novolaca o epóxidos basados en tetrabromobisfenol-A) con, por ejemplo, ácido metacrílico. En lugar de ácido metacrílico también se puede usar metacrilamida. Resinas con funcionalidad metacrilato preferidas son resinas de uretano-metacrilato y resinas obtenidas mediante la reacción de un oligómero o polímero epoxídico con ácido metacrílico o metacrilamida, preferiblemente con ácido metacrílico. Las resinas con funcionalidad metacrilato más preferidas son resinas obtenidas mediante la reacción de un oligómero o polímero epoxídico con ácido metacrílico.

La resina de poliéster insaturado que puede estar comprendida en la composición de resina según la invención tiene preferiblemente un peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 10.000 Dalton, más preferiblemente en el intervalo de 500 a 5.000 y aún más preferiblemente en el intervalo de 750 a 4.000. Según se usa en la presente, el peso molecular M_n de la resina se determina en tetrahidrofurano usando cromatografía de penetración en gel según ISO 13885-1 empleando patrones de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares. La resina de poliéster insaturado tiene preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de 5 a 80 mg de KOH/g de resina, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 70 mg de KOH/g de resina. Según se usa en la presente, el índice de acidez de la resina se determina volumétricamente según ISO 2114-2000.

La resina con funcionalidad metacrilato que puede estar comprendida en la composición de resina según la invención tiene preferiblemente un peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 3.000 Dalton, más preferiblemente en el intervalo de 500 a 1.500. La resina con funcionalidad metacrilato tiene preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de 0 a 50 mg de KOH/g de resina.

Preferiblemente, en la composición de resina según la invención, la cantidad total de resina de poliéster insaturado y resina con funcionalidad metacrilato es de 20 hasta e incluyendo 90% en peso y la cantidad de diluyente reactivo es de 10 hasta e incluyendo 80% en peso. Más preferiblemente, en la composición de resina según la invención, la cantidad total de resina de poliéster insaturado y resina con funcionalidad metacrilato es de 25 hasta e incluyendo

80% en peso y la cantidad de diluyente reactivo es de 20 hasta e incluyendo 75% en peso. Según se usa en la presente, todas las cantidades en % en peso se dan con relación al peso total de la resina de poliéster insaturado, la resina con funcionalidad metacrilato y el diluyente reactivo, a menos que se especifique otra cosa.

- 5 La composición de resina según la presente invención generalmente está libre de agentes de expansión y contiene menos de 5% en peso de agua.

La composición de resina según la presente invención comprende diluyente reactivo (b) [disolvente copolimerizable]. Con propósitos de claridad, un diluyente reactivo es un diluyente para las resinas de poliéster insaturado y las resinas con funcionalidad metacrilato que están presentes en la composición según la invención, y es capaz de copolimerizarse (debido a la presencia de al menos un grupo insaturado polimerizable radicalmente) con las resinas de poliéster insaturado y las resinas con funcionalidad metacrilato presentes en la composición según la invención. Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados son, a modo de ejemplo, un monómero aromático alquénico, tal como, por ejemplo, estireno y divinilbenceno; ésteres vinílicos, (met)acrilatos, éteres vinílicos y vinilamidas, pero se pueden usar todos los otros monómeros reactivos para el uso en el campo de las resinas termoestables que son conocidos para el experto en la técnica. Diluyentes reactivos preferidos son estireno, α -metilestireno, cloroestireno, viniltolueno, divinilbenceno, terc-butilestireno; diéster de ácido itacónico tal como, por ejemplo, itaconato de dimetilo; metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, dimetacrilato de butanodiol-acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, benzoato de vinilo, adipato de divinilo, ftalato de divinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y mezclas de los mismos.

Una enamino se define en la presente como un compuesto que tiene un grupo carbonilo adyacente al doble enlace de una enamina.

- 25 Las enaminoas que se pueden emplear en esta invención se pueden preparar de diversos modos. Ejemplos de diversas rutas sintéticas hacia enaminoas se pueden encontrar, a modo de ejemplo, en A.Z. A. Elassar, A.A. El-Khair, Tetrahedron, volumen 59, páginas 8463-8480, año 2003.

Uno de los métodos más sencillos es la condensación directa de una amina primaria o secundaria con un 3-cetoéster, una 3-cetoamida, una 3-cetocetona o un 3-cetoaldehído, con retirada del agua formada. Esta retirada del agua se puede realizar a modo de ejemplo a través de destilación azeotrópica con diversos disolventes adecuados para una destilación azeotrópica tales como, a modo de ejemplo, tolueno, metilciclohexano, etanol, etc. La elección del disolvente depende generalmente de los puntos de ebullición de las materias primas y la solubilidad de las materias primas así como el producto.

3-Cetoésteres adecuados son, por ejemplo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo, acetoacetato de hidroxietilo, bisacetoacetato de etilenglicol, trisacetoacetato de trimetilolpropano, tetraquisacetoacetato de pentaeritritol, etc. 3-cetoamidas adecuadas son, por ejemplo, acetoacetamida, N,N-dimetilacetoacetamida, N,N-dietilacetoacetamida, N-fenilacetoacetamida, etc. 3-Cetocetonas adecuadas son, por ejemplo, acetilacetona, benzoilacetona, dibenzoilmetano, 1,3-ciclohexanodiona, etc. 3-Cetoaldehídos adecuados son, por ejemplo, acetilacetaldehído, benzoilacetaldehído, etc.

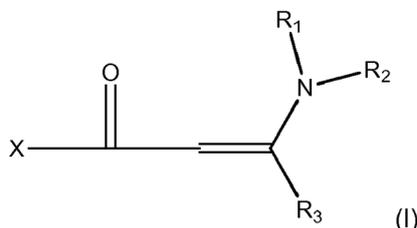
Aminas adecuadas son, por ejemplo, amoníaco, etilamina, butilamina, bencilamina, anilina, p-toluidina, etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, piperidina, morfina, piperacina, etilendiamina, dietilentriamina y diaminas poliméricas como Jeffamines® tales como, a modo de ejemplo, Jeffamine® D230.

Las bisenaminoas se pueden preparar a través de varias rutas. Una ruta es la condensación de un 3-cetoéster, una 3-cetoamida, una 3-cetocetona o un 3-cetoaldehído con una diamina. Diaminas adecuadas son, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, pero también se pueden usar diaminas poliméricas como Jeffamines®, por ejemplo Jeffamine® D230, lo que da como resultado una bisenamino polimérica. Alternativamente, una bisenamino se puede preparar a través de la preparación de una amina con, por ejemplo, un bis-3-cetoéster como, por ejemplo, bisacetoacetato de etilenglicol. Las trisenaminoas se pueden preparar análogamente basándose, por ejemplo, en triaminas o basándose, por ejemplo, en un tris-3-cetoéster como, por ejemplo, trisacetoacetato de trimetilolpropano. Emplear una bisamina y un bis-3-cetoéster dará como resultado una polienamino con la funcionalidad enamino en la cadena principal. Las enaminoas poliméricas con la funcionalidad enamino en la cadena lateral se pueden preparar lo más fácilmente a partir de polímeros con una funcionalidad ceto en 3 en la cadena lateral. Un ejemplo con una 3-cetocetona en la cadena lateral que se convierte en una enamino polimérica se describe en E.F. Panarin, V.V. Kopeikin, Makromol. Chem. Volumen 184, páginas 701-716, año 1983. Los polímeros con un cetoéster en 3 en la cadena lateral se preparan aún más fácilmente a través de la polimerización radical de, por ejemplo, metacrilato de acetoacetoxietilo con diversas otras insaturaciones tales como, por ejemplo, (met)acrilatos, estireno, N-vinilpirrolidona y similares.

Además de estos ejemplos de una condensación simple para obtener una enamino, también se pueden usar las otras rutas sintéticas tales como, por ejemplo, las mencionadas en A.Z. A. Elassar, A.A. El-Khair, Tetrahedron volumen 59, páginas 8463-8480, año 2003.

Preferiblemente, la composición de resina según la invención comprende un compuesto que contiene un grupo enamino según la fórmula I que se da posteriormente. Más preferiblemente, la enamino o enamino presentes en la composición de resina según la invención es o son una enamino o enamino según la fórmula I que se da posteriormente.

5



en la que

X = H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, OR₄ o NR₅R₆, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos, y en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero, en los que R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de un alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos, enamino y cualquier combinación de los mismos y en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero; R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos, en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero; y en los que R₁ y R₂ pueden formar un (hetero)ciclo;

R₃ = H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos; R₃ y X pueden formar un (hetero)ciclo.

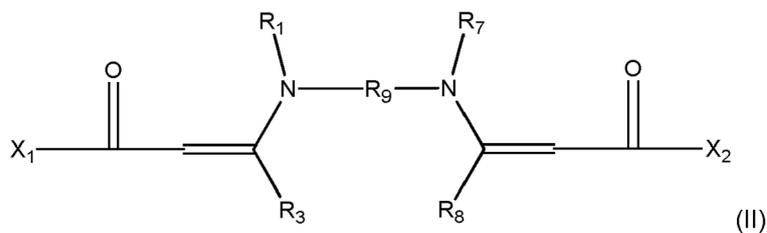
X es preferiblemente H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, OR₄ o NR₅R₆. Más preferiblemente, X es alquilo C₁-C₆, arilo C₆, OR₄ o NR₅R₆; en los que R₄, R₅, R₆ es preferiblemente alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo C₁-C₆. R₃ es preferiblemente alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ y aún más preferiblemente alquilo C₁-C₆.

Sustituyentes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos éter y grupos ácido carboxílico.

En el caso de que al menos uno de R₁ y R₂ sea H, pueden estar presentes en la composición de resina según la invención tautómeros del compuesto según la fórmula I.

En una realización preferida, especialmente en vista de la reactividad de la enamino con la fórmula I, R₁ y/o R₂ es o son alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, R₁ y R₂ son alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ y aún más preferiblemente alquilo C₁-C₆. En otra realización preferida, especialmente en vista de la estabilidad de la enamino según la fórmula I, R₁ es alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂, aún más preferiblemente alquilo C₁-C₆ y R₂ es arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, preferiblemente arilo C₆ opcionalmente sustituido, más preferiblemente arilo C₆.

En otra realización preferida de la invención, la composición de resina comprende una enamino según la fórmula II que se da posteriormente. Más preferiblemente, en esta realización, la enamino o las enamino presentes en la composición de resina según la invención es o son enamino según la fórmula II que se da posteriormente.



en la que X_1 y X_2 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, alquilarilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, OR_4 o NR_5R_6 ,

5 en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos, y en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero, en los que R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan independientemente de un alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, alquilarilo opcionalmente sustituido C_7-C_{20} , en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos, enamionas y cualquier combinación de los mismos y en los que el
10 sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero;

R_1 y R_7 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, alquilarilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos; R_1 y R_7 pueden formar un (hetero)ciclo;

15 R_3 y R_8 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, alquilarilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos; R_3 y X_1 , respectivamente, R_8 y X_2 pueden formar un (hetero)ciclo;

20 R_9 = alquilo C_2-C_8 opcionalmente sustituido o arilo C_6 opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos, en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero.

Sustituyentes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos éter y grupos ácido carboxílico.

25 En otra realización preferida de la invención, la composición de resina según la invención comprende una enamionona según la fórmula I y una enamionona según la fórmula II que se dan anteriormente. Más preferiblemente, en esta realización, la enamionona presente en la composición de resina según la invención es una mezcla de enamiononas según la fórmula I y la fórmula II que se dan anteriormente.
30

La cantidad de enamionona en la composición de resina según la invención puede variar entre límites amplios. Preferiblemente, la cantidad de enamionona en la composición de resina es de 0,4 hasta e incluyendo 400 mmol/kg de (a) + (b) (así, con relación a la cantidad total de resina de poliéster insaturado y resina con funcionalidad metacrilato (compuesto (a)) y diluyente reactivo (compuesto (b))). Según se usa en la presente, en caso de que la
35 composición de resina comprenda una enamionona según la fórmula I y/o II, la cantidad de enamionona es la cantidad total de la enamionona según la fórmula I y II y los tautómeros de estas fórmulas que están presentes en la composición de resina. La cantidad de enamionona en la composición de resina es preferiblemente igual a o mayor de 0,5 mmol/kg de (a)+(b), más preferiblemente igual a o mayor de 1 mmol/kg de (a)+(b). La cantidad de enamionona en la composición de resina es preferiblemente igual o menor de 200 mmol/kg de (a)+(b), más preferiblemente igual a o menor de 150 mmol/kg de (a)+(b). En caso de que el diluyente reactivo sea un éster vinílico o una mezcla de ésteres vinílicos y el compuesto (c) es una sal de cobre y/o un complejo de cobre, la cantidad de enamionona en la
40 composición de resina es preferiblemente igual a o mayor de 6 mmol/kg de (a)+(b). En caso de que el diluyente reactivo sea un éster vinílico o una mezcla de ésteres vinílicos y el compuesto (c) sea una sal de hierro y/o un complejo de hierro, la cantidad de enamionona en la composición de resina es preferiblemente igual a o mayor de 10 mmol/kg de (a)+(b).
45

La sal de cobre, el complejo de cobre, la sal de hierro y/o el complejo de hierro están presentes preferiblemente en la composición de resina en una cantidad tal que la cantidad total de cobre y hierro en la composición de resina sea igual a o mayor de 0,0005 mmol/kg de (a)+(b), más preferiblemente igual a o mayor de 0,001 mmol/kg de (a)+(b),
50 más preferiblemente igual a o mayor de 0,01 mmol/kg de (a)+(b), más preferiblemente igual a o mayor de 0,1

mmol/kg de (a)+(b). La sal de cobre, el complejo de cobre, la sal de hierro y/o el complejo de hierro están presentes preferiblemente en la composición de resina en una cantidad tal que la cantidad total de cobre y hierro en la composición de resina sea igual a o menor de 50 mmol/kg de (a)+(b), más preferiblemente igual a o menor de 10 mmol/kg de (a)+(b), aún más preferiblemente igual a o menor de 5 mmol/kg de (a)+(b). Preferiblemente, la sal de cobre, el complejo de cobre, la sal de hierro y/o el complejo de hierro están presentes en la composición de resina en una cantidad tal que la cantidad total de cobre y hierro en la composición de resina sea igual a o mayor de 0,001 mmol/kg de (a)+(b) e igual a o menor de 10 mmol/kg de (a)+(b). Más preferiblemente, la sal de cobre, el complejo de cobre, la sal de hierro y/o el complejo de hierro están presentes en la composición de resina en una cantidad tal que la cantidad total de cobre y hierro en la composición de resina sea igual a o mayor de 0,1 mmol/kg de (a)+(b) e igual a o menor de 5 mmol/kg de (a)+(b). En caso de que el diluyente reactivo sea un éster vinílico o una mezcla de ésteres vinílicos y el compuesto (c) sea una sal de cobre y/o un complejo de cobre, la cantidad de cobre es preferiblemente igual a o mayor de 0,001 mmol/kg de (a)+(b), preferiblemente igual a o mayor de 0,1 mmol/kg de (a)+(b); y la cantidad de cobre es preferiblemente igual a o menor de 5 mmol/kg de (a)+(b). En caso de que el diluyente reactivo sea un éster vinílico o una mezcla de ésteres vinílicos y el compuesto (c) sea una sal de hierro y/o un complejo de hierro, la cantidad de hierro es preferiblemente igual a o mayor de 0,01 mmol/kg de (a)+(b), preferiblemente igual a o mayor de 0,1 mmol/kg de (a)+(b); y la cantidad de hierro es preferiblemente igual a o menor de 5 mmol/kg de (a)+(b).

La composición de resina comprende una sal de cobre, un complejo de cobre, una sal de hierro y/o un complejo de hierro. En el contexto de la invención, se puede usar todo tipo de sales/complejos de cobre y sales/complejos de hierro. Preferiblemente, la sal de cobre que puede estar presente en la composición de resina según la invención es sal de Cu^+ y/o Cu^{2+} y el complejo de cobre que puede estar presente en la composición de resina según la invención es complejo de Cu^+ y/o Cu^{2+} . Más preferiblemente, la sal/el complejo de cobre es una sal de Cu^+ y/o Cu^{2+} . La sal de Cu^+ es preferiblemente un haluro, nitrato, acetilacetato y/o carboxilato de Cu^+ ; más preferiblemente un carboxilato de Cu^+ . La sal de Cu^{2+} es preferiblemente un haluro, nitrato, acetilacetato y/o carboxilato de Cu^{2+} , más preferiblemente un carboxilato de Cu^{2+} . Estará claro que en lugar de un solo compuesto de cobre, también se puede usar una mezcla de compuestos de cobre.

Preferiblemente, la sal de hierro que puede estar presente en la composición de resina según la invención es sal de Fe^{2+} y/o Fe^{3+} y el complejo de hierro que puede estar presente en la composición de resina según la invención es complejo de Fe^{2+} y/o Fe^{3+} . Más preferiblemente, la sal/el complejo de hierro es una sal de Fe^{2+} y/o Fe^{3+} . La sal de Fe^{2+} es preferiblemente un haluro, nitrato, acetilacetato y/o carboxilato de Fe^{2+} ; más preferiblemente un carboxilato de Fe^{2+} . La sal de Fe^{3+} es preferiblemente un haluro, nitrato, acetilacetato y/o carboxilato de Fe^{3+} , más preferiblemente un carboxilato de Fe^{3+} . Estará claro que en lugar de un solo compuesto de hierro, también se puede usar una mezcla de compuestos de hierro.

Preferiblemente, la relación de la cantidad molar de enamina y la cantidad molar de cobre y hierro es de 15.000:1 hasta e incluyendo 1:100. Más preferiblemente, dicha relación molar enamina:(Cu + Fe) es de 7.500:1 hasta e incluyendo 1:10; aún más preferiblemente de 2.500:1 hasta e incluyendo 1:2, aún más preferiblemente de 2.500:1 hasta e incluyendo 1:1 y aún más preferiblemente de 2.500:1 hasta e incluyendo 2:1. En caso de que el diluyente reactivo es un éster vinílico o una mezcla de ésteres vinílicos y el compuesto (c) es una sal de cobre y/o un complejo de cobre, la relación de la cantidad molar de enamina y la cantidad molar de cobre es preferiblemente de 60.000:1 a 2:1. En caso de que el diluyente reactivo sea un éster vinílico o una mezcla de ésteres vinílicos y el compuesto (c) sea una sal de hierro y/o un complejo de hierro, la relación de la cantidad molar de enamina y la cantidad molar de hierro es preferiblemente de 6.000:1 a 4:1.

La composición de resina según la invención puede comprender además una base debido a que esto puede dar como resultado un curado más eficaz, es decir un tiempo de gelificación más corto y/o una temperatura máxima superior. La base es preferiblemente una base orgánica con $\text{pK}_a \geq 10$ y/o la base es un compuesto de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo. Más preferiblemente, la composición de resina comprende una base seleccionada del grupo que consiste en bases alcalinas, bases alcalinotérreas, aminas y cualquier mezcla de las mismas. La amina es preferiblemente una amina terciaria y/o una amina secundaria. Más preferiblemente, la base es una base alcalina. La base alcalina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en carboxilato de litio, carboxilato sódico, carboxilato potásico y cualquier mezcla de los mismos. El carboxilato es preferiblemente un carboxilato $\text{C}_6\text{-C}_{20}$.

Preferiblemente, la cantidad de la base es de 0,001 a 2.000 mmol/(kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo). Más preferiblemente, la cantidad de la base es de 3 a 150 mmol/(kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo).

Según una realización de la invención, la composición de resina comprende además ligandos adicionales (además de la enamina). Los ligandos adicionales se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en aminas aromáticas, tioles, 1,3-dioxocompuestos, heterociclos aromáticos, compuestos hidroxietónicos, bispironas y cualquier mezcla de los mismos. Ejemplos de aminas aromáticas adecuadas son anilina, toluidina, N,N-dimetilanilina y N,N-diisopropanoltoluidina. Ejemplos de tioles adecuados son cisteína, trismercaptopacetato de metilolpropano y tetraquismercaptopropionato de pentaeritritol. Ejemplos de 1,3-dioxocompuestos adecuados son acetilacetona, acetoacetato de etilo, acetoacetamida y N,N-dietilacetacetamida. Ejemplos de heterociclos aromáticos adecuados

son piridina y derivados como 4-dimetilaminopiridina, piracina, piridacina, pirimidina, biperidina, 1,10-fenantrolina y tiofeno y derivados de los mismos. Un ejemplo de una hidroxiketona adecuada es hidroxilacetona. Ligandos de bispidona adecuados son, por ejemplo, el 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo y sus derivados, como, a modo de ejemplo, la forma de hidrato (9,9-dihidrox) o variantes como la variante dietílica o la 3-oxílica. Dentro de esta invención también se pueden usar mezclas de estos ligandos. También se pueden usar en la presente invención complejos preformados de estos ligandos adicionales con cobre y/o hierro.

Según otra realización de la invención, además del cobre y/o el hierro y la base de metal alcalino o alcalinotérreo opcional, pueden estar presentes otras bases. Metales adecuados son, por ejemplo, sales y/o complejos de manganeso, vanadio, níquel, cinc e incluso cobalto. Preferiblemente, el metal adicional es manganeso.

Preferiblemente, la composición de resina está esencialmente libre de cobalto. Esencialmente libre de cobalto, según se usa en la presente, significa que la concentración de cobalto es menor de 0,02 mmol de Co por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo; preferiblemente menor de 0,01 mmol de Co por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo; más preferiblemente menor de 0,001 mmol de Co por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo. Lo más preferiblemente, la composición de resina está libre de cobalto. Preferiblemente, además, la composición de resina también está esencialmente libre de titanio. Esencialmente libre de titanio, según se usa en la presente, significa que la concentración de titanio es menor de 0,02 mmol de Ti por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo; preferiblemente menos de 0,01 mmol de Ti por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo; más preferiblemente menor de 0,001 mmol de Ti por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo. Lo más preferiblemente, la composición de resina está libre de titanio.

Para obtener propiedades mecánicas mejoradas de las partes curadas, la composición según la invención comprende además preferiblemente fibras. El tipo de fibra que se va a usar depende del tipo de aplicación. Según otra realización preferida, las fibras son fibras de vidrio. Según otra realización preferida más, las fibras son fibras de carbono.

Para algunas aplicaciones, especialmente aplicaciones en automóviles, las composiciones según la invención comprenden además preferiblemente aditivos alisadores ("low-profile"). Este tipo de aditivos permite obtener un objeto con una calidad superficial mejorada. Ejemplos de estos aditivos son, a modo de ejemplo, poliésteres como poliésteres saturados y poli(acetato de vinilo).

La composición de resina según la invención puede comprender además cargas y/o pigmentos.

La composición de resina puede comprender además un inhibidor de radicales que retarda la copolimerización radicalica iniciada por peróxido de la resina con el diluyente reactivo. Estos inhibidores de radicales se eligen preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, hidroquinonas, catecoles, benzoquinonas, radicales estables y/o fenotiainas. La cantidad de inhibidor de radicales que se puede añadir puede variar con intervalos bastante amplios, y se puede elegir como una primera indicación del tiempo de gelificación que se desea alcanzar.

La presente invención se refiere además a una solución aceleradora adecuada para formar un sistema redox con peróxidos y para acelerar el curado radicalico de una composición de poliéster insaturado y/o resina con funcionalidad metacrilato, en donde la solución aceleradora comprende (1) una enaminona y (2) una sal de cobre, un complejo de cobre, una sal de hierro y/o un complejo de hierro. La relación de cantidad molar de enaminona a cantidad molar de cobre y hierro es preferiblemente de 15.000:1 hasta e incluyendo 1:100, más preferiblemente de 7.500:1 hasta e incluyendo 1:10, aún más preferiblemente de 2.500:1 hasta e incluyendo 1:8, aún más preferiblemente de 500:1 hasta e incluyendo 1:5 y aún más preferiblemente de 50:1 hasta e incluyendo 1:2. Preferiblemente, la solución aceleradora comprende una base según se describe anteriormente.

La presente invención se refiere además a un sistema de varios componentes que comprende al menos dos componentes en el que uno de los componentes es una composición de resina según se describe anteriormente y al menos uno de los otros componentes comprende un peróxido.

La presente invención también se refiere además a un sistema de varios componentes que comprende al menos tres componentes, caracterizado por que uno de los componentes (componente I) es una composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato, (b) diluyente reactivo y opcionalmente una sal de cobre, un complejo de cobre, una sal de hierro y/o un complejo de hierro, uno de los componentes (componente II) es una solución aceleradora según se describe anteriormente y al menos uno de los otros componentes (componente III) comprende un peróxido.

El peróxido puede ser cualquier peróxido conocido por los expertos en la técnica por ser capaz de iniciar la polimerización con reticulación con crecimiento de la cadena por radicales libres entre el diluyente reactivo y la resina presente en la composición de resina. El peróxido se selecciona preferiblemente del grupo de hidroperóxidos,

que incluye el grupo de peróxidos. Preferiblemente, el hidroperóxido se selecciona del grupo de hidroperóxidos orgánicos. El peróxido que es el más preferido en cuanto a las propiedades de manejo y la economía es el peróxido de metil-etil-cetona (peróxido de MEK). La cantidad de peróxido se puede variar dentro de amplios intervalos, en general menos de 20% en peso, y preferiblemente menos de 10% en peso.

Los sistemas de varios componentes según la invención son adecuados para ser aplicados en aplicaciones estructurales. Según se usa en la presente, adecuados para aplicaciones estructurales significa que la composición de resina al curarse por medio de copolimerización radicalica iniciada por peróxido da como resultado partes estructurales. Según se entiende en la presente, se considera que las partes estructurales tienen un grosor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. El término "partes estructurales", según se entiende en la presente, también incluye composiciones de resina curadas que se usan en el campo del anclaje químico, la construcción, techos, suelos, álabes de molinos de viento, recipientes, depósitos, conductos, piezas de automóviles, barcos, etc. La presente invención también se refiere por lo tanto al uso de tal sistema de varios componentes en una cualquiera de las áreas de anclaje químico, construcción, techos, suelos, álabes de molinos de viento, recipientes, depósitos, conductos, piezas de automóviles o barcos. La presente invención también se refiere a partes estructurales obtenidas al mezclar los componentes de tal sistema de varios componentes.

Según se usa en la presente, el término "sistema de varios componentes" se refiere a sistemas en los que componentes separados están siendo separados especialmente entre sí, a modo de ejemplo en cartuchos separados o similares, y está destinado a incluir cualquier sistema en el que los componentes separados puedan contener compuestos separados. Los componentes se combinan a la vez que se usa el sistema.

Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para el curado radicalico iniciado por peróxido de una composición de resina como la descrita anteriormente por el que el curado radicalico se realiza al mezclar la composición de resina con un peróxido. Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para el curado radicalico iniciado por peróxido de una composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato y (b) diluyente reactivo, por el que el curado radicalico se realiza al mezclar la composición de resina con una solución aceleradora como la descrita anteriormente y con un peróxido. Preferiblemente, la copolimerización radicalica se efectúa esencialmente libre de cobalto y esencialmente libre de titanio. Esencialmente libre de cobalto significa que la concentración de cobalto es menor de 0,02 mmol de Co por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo; preferiblemente menor de 0,01 mmol de Co por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo; aún más preferiblemente menor de 0,001 mmol de Co por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo. Esencialmente libre de titanio, según se usa en la presente, significa que la concentración de titanio es menor de 0,02 mmol de Ti por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo, preferiblemente menor de 0,01 mmol de Ti por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo, más preferiblemente menor de 0,001 mmol de Ti por kg de resina de poliéster insaturado, resina con funcionalidad metacrilato y diluyente reactivo. Lo más preferiblemente, la copolimerización radicalica se efectúa libre de cobalto y libre de titanio. Preferiblemente, el curado radicalico se efectúa a una temperatura en el intervalo de -20 a +200 °C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +150°C y más preferiblemente en el intervalo de -10 a +80 °C y aún más preferiblemente a temperatura ambiente. Para el propósito de la invención, temperatura ambiente se define como una temperatura de 0 a 60°C, preferiblemente de 10 a 40°C, más preferiblemente de 10 a 35°C y aún más preferiblemente de 20 hasta e incluyendo 25°C.

La presente invención se refiere además a una parte estructural obtenida al curar una composición de resina según la presente invención u obtenida al mezclar los componentes del sistema de varios componentes según la invención. La presente invención se refiere finalmente al uso de tal parte estructural en automóviles, barcos, anclaje químico, tejados, construcción, recipientes, revestimientos, conductos, depósitos, suelos o álabes de molinos de viento.

La invención se demuestra ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos apoyan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no se restringe a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

Parte experimental

A menos que se indique otra cosa, las cantidades dadas en la parte experimental son cantidades en peso.

Síntesis de resina A

Se preparó un poliéster insaturado mediante la policondensación de 105 partes de anhídrido maleico, 314 partes de anhídrido ftálico, 244 partes de 1,2-propilenglicol. Los compuestos de partida se cargaron a un reactor equipado con condensador, agitador, un sistema de control de temperatura y una entrada para nitrógeno. Bajo un flujo suave de nitrógeno, la mezcla de reacción se calentó hasta y se mantuvo a una temperatura de 210°C. El índice de acidez caía lentamente y, al final del procedimiento, se aplicó vacío para ayudar a separar el agua de la mezcla de reacción para alcanzar el índice de acidez y la viscosidad buscados. Se alcanzaba un índice de acidez de 52 mg de KOH/g

de resina y una viscosidad de 364 mPa.s. Se diluyeron 600 g de esta resina en una mezcla de 340 g de benzoato de vinilo y 60 g de adipato de divinilo dando como resultado la resina A.

Síntesis de resina B

5 Se preparó una resina de éster vinílico epoxídico (resina con funcionalidad metacrilato) al cargar a un reactor equipado con condensador, agitador, un sistema de control de la temperatura y una entrada para nitrógeno 67 g de éter glicídico de bisfenol A, 13 g de bisfenol A, 0,9 mg de hidroquinona y 1,5 mg de trifenilfosfina. Bajo un flujo suave de nitrógeno, la mezcla de reacción se calentó hasta 135°C. A alrededor de 90°C, empieza una exoterma que calienta la mezcla de reacción hasta 135°C después de lo cual la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 min. antes de enfriar hasta 110°C. Posteriormente, se añadieron 20 g de ácido metacrílico en 4 porciones de 5 g con intervalos de 15 minutos seguido por agitación de la mezcla de reacción durante 2 h adicionales a esta temperatura. Después de enfriar hasta 90°C, se añadieron 55 g de metacrilato de hidroxietilo y 95 g de itaconato de dimetilo como diluyentes reactivos y la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente dando como resultado la resina B.

Seguimiento del curado

20 En los Ejemplos presentados en la presente posteriormente se menciona que el curado se siguió por medio de un equipo estándar de determinación del tiempo de gelificación. Esto pretende significar que se determinaban tanto el tiempo de gelificación (T_{gel} o $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) como el tiempo máximo ($T_{máxima}$ o $T_{25 \rightarrow máxima}$) mediante medidas de la exoterma según el método de DIN 16945 cuando se curaba la resina con los peróxidos según se indicaba en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Por lo tanto, el equipo usado era un medidor del tiempo de gelificación Soform, con un paquete de software Peakpro y un equipo National Instruments; el baño de agua y el termostato usados eran respectivamente Haake W26 y Haake DL30.

Materiales para el curado

Cu = Rockwood Nuodex Cu 8 (naftenato de cobre en alcoholes minerales, 8% de Cu),

Co = Akzo NL-49P (naftenato de cobalto en alcoholes minerales, 1% de Co),

Mn = Rockwood Nuodex Mn 10 (etilhexanoato de manganeso, 10% de Mn),

30 Fe = Naftenato de hierro en alcoholes minerales (12% de Fe, Alfa Aesar),

K = Caldic Liocat 110 (octanoato potásico, 10% de K en etanol),

Al = Triacetato de aluminio (Sigma Aldrich),

Ca = Rockwood Nuodex 10 (Etilhexanoato cálcico, 10% de Ca),

V = Oxitriisopropóxido de vanadio(V) (Aldrich),

35 Ti = Butóxido de titanio(IV) (Aldrich),

Zr = 2-Etilhexanoato de circonio en alcoholes minerales (10% de Zr, abcr),

Na = 2-Etilhexanoato sódico (Alfa Aesar),

Li = 2-Etilhexanoato de litio (Alfa Aesar),

Bi = 2-Etilhexanoato de bismuto en alcoholes minerales (24,6% de Bi, abcr).

40 Los peróxidos usados están disponibles comercialmente de Akzo-Nobel, excepto el peróxido de hidrógeno que se obtuvo de Aldrich.

45 Procedimiento típico de síntesis de enamionas:

5 Se añadieron 6,1 g de etanolamina (100 mmol) a un matraz de fondo redondo cargado con 13 g de acetocetato de etilo (100 mmol) y 100 ml de tolueno. Después de acoplar el dispositivo de Dean-Stark, el agua se retiró azeotrópicamente. El calentamiento se continuó hasta que ya no se formaba agua. Después de la evaporación del disolvente, la enaminona se obtuvo cuantitativamente.

10 Siguiendo un procedimiento similar, se prepararon las siguientes enaminonas basándose en: acetocetato de etilo, acetilacetona, benzoilacetona, 1,3-ciclohexanodiona y N,N-dietilacetacetamida como cetonas y etanolamina, dietanolamina, N-metiletanolamina, piperidina, p-toluidina y Jeffamine® D230 (polieterdiamina) como aminas.

15 Dependiendo de las materias primas y la enaminona formada, también se pueden usar otros disolventes como, por ejemplo, etanol para la retirada azeotrópica de agua.

Se obtienen las enaminonas A-K según la siguiente fórmula. X, R1, R2 y R3 se especifican en la Tabla 1.

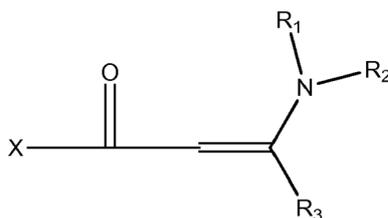
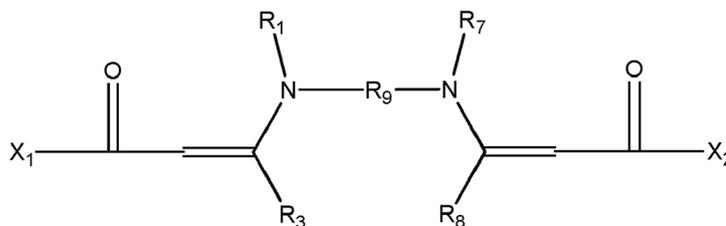


Tabla 1

Enaminona	R ₁	R ₂	R ₃	X
A	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	OCH ₂ CH ₃
B	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
C	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
D	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
E	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (R ₁ y R ₂ forman un ciclo)		CH ₃	CH ₃
F	H	C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	CH ₃
G	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	C ₆ H ₅
H	H	C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
I	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	N(CH ₂ CH ₃) ₂
J	H	Polimérico con sustituyente enaminona	CH ₃	CH ₃
K	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ CH ₂ (R ₃ y X forman ciclo)	
L	H	CH ₂ CH ₂ OH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

20 También se ha preparado una enaminona según la siguiente fórmula (enaminona J) (se usó Jeffamine® D230 como amina):



25 con X₁=X₂=CH₃, R₁=R₇=H, R₃=R₈=CH₃ y R₉=poliéter.

Ejemplos

Ejemplo 1 y experimentos comparativos A

5 Se añadieron a 100 g de resina A 1 g de enaminona A y 3 mmol de diversos compuestos metálicos por kg de resina. Después de agitar durante 3 min., se añadió 3% de Butanox M50 (peróxido) y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ej.	Metal	Enaminona	Tiempo de Gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
1.1	Cu	A	0,9	2,1	156
1.2	Fe	A	1,2	3,1	152
A1		A	>1.200		
A2	Cu		>1.200		
A3	Fe		>1.200		
A4	Co		>1.200		
A5	Co	A	>1.200		
A6	V		>1.200		
A7	V	A	>1.200		
A8	Mn		>1.200		
A9	Mn	A	>1.200		
A10	K	A	>1.200		
A11	Al	A	>1.200		
A12	Ca	A	>1.200		
A13	Ti	A	>1.200		
A14	Zr	A	>1.200		
A15	Bi	A	>1.200		
A16	alambre de Cu	A	>1.200		
A17	alambre de Fe	A	>1.200		

10 Esta tabla demuestra que para un curado eficaz de un poliéster insaturado (UP) diluido en un diluyente reactivo de éster vinílico son necesarios tanto una enaminona como una sal/complejo de cobre o hierro. Emplear solamente enaminona (A1) daba como resultado ausencia de curado, de forma similar a emplear solamente sal/complejo de cobre (A2) o sal/complejo de hierro (A3).

15 Cuando se empleaba una sal/complejo de Co, V o Mn con o sin enaminona (A4-A9), es decir metales de transición que se usan frecuentemente en el curado de resinas de UP, tampoco se observaba curado. Eso ilustra el hecho de que no todas las sales/complejos de metales de transición en combinación con enaminonas pueden dar como resultado un curado eficaz sino que solamente una sal/un complejo de hierro y una sal/un complejo de hierro en combinación con enaminonas son capaces de dar como resultado un curado eficaz.

20 Por otra parte, a partir de A16 y A17, en los que se ha añadido al tubo de reacción alambre de Cu y alambre de Fe, respectivamente, está claro que usar compuesto de Cu puro o compuesto de Fe puro no da aceleración. Solamente cuando se usa una sal/un complejo de Cu o Fe (ejemplos 1.1 y 1.2) se obtiene una aceleración eficaz.

Ejemplo 2 y experimentos comparativos B

25 Se añadió enaminona B y diversas sales metálicas a 100 g de Palatal P4-01 (poliéster insaturado diluido en estireno, disponible comercialmente de DSM Composites Resins, Schaffhausen, CH), de modo que las cantidades de metal

fueran como se indica en la tabla 3. Después de agitar durante 3 min., se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	metal	Cantidad (mmol/kg de Palatal P4-0)	enaminona	cantidad mmol/kg de Palatal P4-01	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
2.1	Cu	0,126	B	6,2	9,6	15,9	146
B1	Cu	0,126			>1.200		
B2	Co	0,16	B	6,2	34,2	68,7	88
B2	Co	0,16			52,3	89,1	81

5 Esta tabla ilustra que la combinación de enaminona y sal de cobre es una combinación muy eficaz también para curar resinas de poliéster insaturado en estireno como diluyente reactivo.

10 En caso de que se use sal de Co en un poliéster insaturado en estireno (B3), la adición de enaminona (B2) da como resultado una mejora de pequeño grado. Sin embargo, empleando sal de Cu en lugar de sal de Co (2.1 frente a B2) se observa un curado significativamente más eficaz incluso cuando se usa una cantidad inferior de Cu.

Ejemplos 3 y experimentos comparativos C

15 Se añadieron 1,5 mmol de enaminona B y sales/complejos de Cu, Fe, Mn o Co en diversas cantidades a 100 g de Palatal P4-01, de modo que las cantidades de metal fueran como las indicadas en la tabla 4 posteriormente. Después de agitar durante 3 min., se añadieron 2% de Butanox M50 y 25 g de las formulaciones se vertieron en vasos de precipitados de plástico dando como resultado piezas coladas con un grosor de aproximadamente 1 cm. Después de 24 h, la dureza de Barcol del fondo de la pieza colada se determinó con un medidor de la dureza de Barcol 934-1 según ASTM D2583. Los resultados se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

	Metal	Cantidad de metal (mmol/kg de Palatal P4-01)	Barcol 934-1
3.1	Cu	0,013	45-50
3.2	Cu	0,13	40-45
3.3	Fe	0,13	10-15
3.4	Fe	1,29	40-45
C1	ninguno	0	0
C2	Co	0,17	0-5
C3	Mn	0,18	0

20 Estos ejemplos demuestran claramente que la combinación de enaminona con sal de Cu o Fe da piezas coladas con una dureza de Barcol incrementada (ejemplos 3.1-3.4) en comparación con cuando se usa enaminona sola (ej. comp. C1). La dureza de Barcol es una medida de la rigidez del material curado y como tal una indicación del grado de curado. Las combinaciones de enaminona con otras sales/complejos de metales de transición como Mn o Co no da o solo da una pequeña mejora de la dureza (ej. comp. C2 y C3).

Ejemplo 4

30 Se añadieron a 100 g de Palatal P4-01 diversas enaminonas y diversas sales metálicas, de modo que las cantidades de metal fueran como se indica en la tabla 5. Después de agitar durante 3 min., se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	Metal	mmol/kg de Palatal P4-01	Enaminona	mmol/kg de Palatal P4-01	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
4.1	Cu	1,26	B	6,2	6,4	10,8	128
4.2	Cu	1,26	C	9,7	19,8	35,8	112
4.3	Cu	1,26	E	6	34,3	55,1	116
4.4	Cu	1,26	F	5,2	29,8	44,3	115
4.5	Cu	1,26	G	5,8	8,8	15,8	117
4.6	Cu	1,26	H	4	122	169	41
4.7	Cu	1,26	J	5	6,4	10	130
4.8	Fe	1,9	B	6,2	7,4	17,6	116
4.9	Fe	1,1	J	5	11,9	24,5	87

Ejemplo 5

- 5 Se añadieron a 100 g de resina A diversas enaminonas y diversas sales metálicas, de modo que las cantidades de metal fueran como se indica en la tabla 6. Después de agitar durante 3 min, se añadió 3% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

	metal	mmol/kg de resina A	Enaminona	mmol/kg de resina A	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
5.1	Cu	3	B	20	1,8	3,3	185
5.2	Cu	0,5	D	10	8,3	11,6	192
5.3	Cu	3	I	20	2,9	6,7	178
5.4	Cu	0,55	K	6,9	27,2	36,8	177
5.5	Cu	0,5	G	10	10,3	13,8	195
5.6	Fe	5	D	10	1,8	5,5	185
5.7	Fe	0,5	D	10	9,8	16,1	93
5.8	Cu	3	L	10	23,8	44,5	146
5.9	Fe	3	L	30	8,5	27,1	59
5.10	Cu +Fe	0,25+0,25	D	10	7,8	11	193

- 10 Los ejemplos 4 y los ejemplos 5 demuestran que se pueden usar diversas enaminonas en combinación con sal de cobre y/o hierro para obtener un curado eficaz. Los ejemplos 4.7 y 4.9 demuestran que se puede usar una bisenaminona polimérica.
- 15 El ejemplo 5.4, en el que se usa una trans-enaminona, demuestra que, además de las cis-enaminonas, también se pueden usar trans-enaminonas según la invención. El ejemplo 5.10 demuestra que, además de la sal de Cu o Fe sola, también se pueden usar mezclas de sales de Cu y Fe que, cuando se comparan con los ejemplos 5.7 y 5.2, parecen ser incluso un poco más activas.

Ejemplo 6

- 20 Se añadieron a 100 g de Palatal P4-01 1,5 mmol de enaminona B y naftenato de cobre en diversas cantidades según se indica en la tabla 7. Después de agitar durante 3 min., se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

	metal	cantidad mmol/kg de Palatal P4-01	enaminona	cantidad mmol/kg de Palatal P4-01	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
6.1	Cu	0,126	B	15	4,6	8,6	151
6.2	Cu	0,063	B	15	5,3	9,8	155
6.3	Cu	0,031	B	15	5,7	11,2	155
6.4	Cu	0,0068	B	15	7,3	14,8	147
6.5	Cu	0,0025	B	15	8,5	17,8	138
6.6	Cu	0,0013	B	15	9,4	19,3	131

Estos ejemplos demuestran que incluso con cantidades de cobre tan bajas como 1,3 micromol/kg todavía se puede obtener un curado eficaz, siendo indicativo del hecho de que este es un sistema de curado muy eficaz.

- 5 Se debe apuntar como una comparación adicional que cuando se emplea sal de cobalto en una cantidad tan baja como 0,0013 mmol/kg, no se podía detectar curado con el equipo de determinación del tiempo de gelificación y este hallazgo ilustra adicionalmente la eficacia de este sistema de curado.

Ejemplo 7

- 10 Se añadieron a 100 g de Palatal P4-01 diversas cantidades de enaminona B y 0,126 mmol de naftenato de cobre según se indica en la tabla 8. Después de agitar durante 3 min, se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

	metal	cantidad mmol/kg de Palatal P4-01	enaminona	cantidad mmol/kg de Palatal P4-01	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
7.1	Cu	1,26	B	123	1,2	3,3	140
7.2	Cu	1,26	B	62	1,4	3,6	138
7.3	Cu	1,26	B	31	2,2	4,4	134
7.4	Cu	1,26	B	15	3	5,6	131
7.5	Cu	1,26	B	3,1	13,1	24,1	116
7.6	Cu	1,26	B	1,5	27,5	43,8	50

- 15 Estos ejemplos ilustran que se pueden usar diversas cantidades de enaminona.

Ejemplo 8

- 20 Se añadieron a 100 g de diversas resinas (véase la Tabla 9), 0,62 mmol de enaminona B y 0,127 mmol de naftenato de cobre. Después de agitar durante 3 min., se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9

	Resina	tipo	Diluyente		Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
8.1	Synolite-8388-N-1	DCPD	Estireno (40)		14,6	21,5	138
8.2	Atlac-580	Éster vinílico de bisfenol A-uretano	Estireno (47)		18,8	29,1	135
8.3	Palatal P6-01	Ortorresina	Estireno (35)		6,3	8,8	178
8.4	resina B	Éster vinílico epoxídico	HEMA (22)	DMI (38)	31,7	44,9	53

5 Estos ejemplos en combinación con el ejemplo 1 demuestran que se pueden emplear en la presente invención diversas resinas, es decir, ortorresinas, resinas de DCPD, resinas de éster vinílico epoxídico y resinas de éster vinílico de uretano, diluidas en diversos diluyentes reactivos como estireno, benzoato de vinilo, metacrilato de hidroxiletilo e itaconato de dimetilo.

Ejemplo 9

10 Se añadieron a 100 g de diversas resinas diversas cantidades de diversas enamionas y diversas cantidades de nftenato de cobre y opcionalmente diversas cantidades de base, p. ej. octanoato potásico (véase la tabla 10). Después de agitar durante 3 min., se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10

	Resina	Cu (mmol/kg de resina)	enamionona	Cantidad (mmol/kg de resina)	K (mmol/kg de resina)	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temp. máxima (°C)
9.1	Palatal P4-01	0,0068	B	15		7,3	14,8	147
9.2	Palatal P4-01	0,0068	B	15	12,8	4,4	10,9	144
9.3	Palatal P4-01	0,0025	B	15		8,5	17,8	138
9.4	Palatal P4-01	0,0025	B	15	14,4	5	12,9	138
9.5	Palatal P4-01	0,0013	B	15		9	19,3	131
9.6	Palatal P4-01	0,0013	B	15	12,8	4,9	14,6	122
9.7	Palatal P4-01	1,26	F	11		25	37	120
9.8	Palatal P4-01	1,26	F	11	12,8	3,9	7,4	128
9.9	Palatal P4-01	1,26	F	5		29,8	44,3	115
9.10	Palatal P4-01	1,26	F	5	12,8	4,3	8	125
9.11	Synolite 8388	1,26	B	6,2		14,6	21,5	138
9.12	Synolite 8388	1,26	B	6,2	12,8	6,6	11,1	145

Estos ejemplos demuestran que el curado de una composición de resina según la invención incluso se puede mejorar mediante la adición de una base.

Ejemplo 10 y experimento comparativo C

- 5 Se añadieron a 100 g de Palatal P4-01 0,6 mmol de enaminona B y 0,126 mmol de naftenato de cobre. Después de agitar durante 3 min, se añadieron diversas cantidades de diversos peróxidos y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

	peróxido	tipo	Cantidad (%)	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
10.1	Butanox M50	Peróxido de metil-etil-cetona	1	11,2	16,7	113
10.2	Butanox M50		2	6,4	10,8	128
10.3	Butanox M50		3	4,7	9,6	137
10.4	Trigonox 44B	Peróxido de acetilacetona	2	28,5	37,7	130
10.5	Butanox LPT-IN	Peróxido de metil-etil-cetona	2	6,3	10,7	137
10.6	Peróxido de agua)	hidrógeno (30% en	2	5,3	13,3	113
10.7	Trigonox 239	Hidroperóxido de cumilo	2	88,6	123,2	43
10.8	Ciclonox LE-50	Peróxido de ciclohexanona	2	6,7	10,4	109

- 10 Estos ejemplos demuestran que diversos peróxidos en diversas cantidades se pueden aplicar en la presente invención.

Ejemplo 12

- 15 Se añadieron a 100 g de resina A 1 g de enaminona A y 3 mmol de sal de cobre por kg de resina A. Después de agitar durante 3 min, se añadió 3% de diversos peróxidos y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla posterior.

Tabla 12

	Peróxido	Tiempo de gelificación (min.)	Tiempo máximo (min.)	Temperatura máxima (°C)
12.1	Butanox M50 (peróxido de metil-etil-cetona)	1,2	2,7	154
12.2	Perkadox CH50L (peróxido de dibenzoílo)	44,5	63,4	115,5

- 20 Los ejemplos 12.1 y 12.2 muestran que se pueden usar diferentes peróxidos.

Ejemplo 13

Preparación de solución aceleradora

- 25 Se diluyeron 1,49 g de Nuodex Cu8 con 5,97 g de benzoato de vinilo, dando como resultado una solución de Cu al 1,6%. Se disolvieron 14,9 g de enaminona D en 9,4 g de etanol dando como resultado una solución de enaminona.

ES 2 619 108 T3

Se preparó una solución aceleradora al mezclar 2 g de la solución de Cu al 1,6% con 2,56 g de la solución de enaminona. Después de agitar durante 5 min., la solución aceleradora se dejó reposar durante la noche.

Uso de la solución aceleradora

- 5 Se añadieron 0,456 g de la solución aceleradora a 100 g de resina A (dando como resultado 10 mmol de enaminona D/kg de resina A y 0,5 mmol de Cu/kg de resina A análogamente al ejemplo 4.2) y se curaron usando 3% de Butanox M50 dando como resultado un tiempo de gelificación de 7,9 min., un tiempo máximo de 11,6 min. y una temperatura máxima de 193°C.

Ejemplo 14

Preparación de solución aceleradora

- 10 Se preparó una solución aceleradora al mezclar y disolver 4 g de butoxietanol, 2 g de propilenglicol, 1,8 g de enaminona B y 2 g de naftenato de cobre (8% de Cu). Después de un calentamiento suave y enfriamiento durante la noche, se obtuvo una solución aceleradora transparente.

Uso de la solución aceleradora

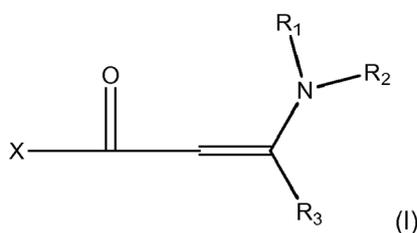
- 15 Se añadieron 0,5 g de la solución aceleradora a 100 g de Palatal P4-01 (dando como resultado 6,2 mmol de enaminona B/kg de Palatal P4-01 y 1,26 mmol de Cu/kg de Palatal P4-01 análogamente al ejemplo 2.1). Después de agitar durante 5 min., se añadió 2% de Butanox M50 y el curado se siguió con el equipo de determinación del tiempo de gelificación dando como resultado un tiempo de gelificación de 6,2 min., un tiempo máximo de 10,4 min. y una exoterma máxima de 126°C.
- 20 Los ejemplos 13 y 14 ilustran que una mezcla de enaminona y sal de cobre o sal de hierro se puede usar para acelerar el curado con peróxido de resinas de poliéster insaturado. Comparar el ejemplo 5.2 (tiempo de gelificación 8,3) con el ejemplo 13 (tiempo de gelificación 7,9) y el ejemplo 2.1 (tiempo de gelificación 9,6 min.) con el ejemplo 14 (tiempo de gelificación 6,2 min.) demuestra que usar una solución premezclada de la enaminona y el cobre/hierro, el curado se puede acelerar adicionalmente en comparación con añadir los ingredientes aceleradores individuales a la resina justo antes de que se añada el peróxido, aunque a veces el efecto es mínimo.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina curable radicalmente que comprende:

- a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato,
 b) diluyente reactivo,
 c) una sal de cobre, un complejo de cobre, una sal de hierro y/o un complejo de hierro, y
 d) una enamina.

2. Composición de resina según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición de resina comprende una enamina según la fórmula I



en la que

X= H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, OR₄ o NR₅R₆,

en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos, y en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero,

en los que R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de un alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos, enaminas y cualquier combinación de los mismos y en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero;

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos, en los que el sustituyente o los sustituyentes pueden ser parte de un oligómero o polímero; y en los que R₁ y R₂ pueden formar un (hetero)ciclo;

R₃ = H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido, alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en éteres, hidroxilos, ésteres, aminas terciarias, ácidos carboxílicos y cualquier combinación de los mismos; R₃ y X pueden formar un (hetero)ciclo.

3. Composición de resina según la reivindicación 2, caracterizada por que R₁ y R₂ es alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido.

4. Composición de resina según la reivindicación 2, caracterizada por que R₁ es alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido y R₂ es arilo C₆ opcionalmente sustituido.

5. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cantidad de enamina en la composición de resina es de 0,4 hasta e incluyendo 400 mmol/kg de (con relación a la cantidad total de resina de poliéster insaturado y resina con funcionalidad metacrilato (compuesto (a)) y diluyente reactivo (compuesto (b))).

- 5 6. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la sal de cobre, el complejo de cobre, la sal de hierro y/o el complejo de hierro están presentes en la composición de resina en una cantidad tal que la cantidad total de cobre y hierro en la composición de resina es igual a o mayor de 0,001 mmol/kg de (a)+(b) e igual a o menor de 10 mmol/kg de (a)+(b).
7. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición de resina comprende una sal de cobre como compuesto (c) y la sal de cobre es un carboxilato de Cu^+ y/o Cu^{2+} .
- 10 8. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición de resina comprende una sal de hierro como compuesto (c) y la sal de hierro es un carboxilato de Fe^{2+} y/o Fe^{3+} .
- 15 9. Una solución aceleradora adecuada para formar un sistema redox con peróxidos y para acelerar el curado radicalico de una composición de poliéster insaturado y/o resina con funcionalidad metacrilato, caracterizada por que la solución aceleradora comprende (1) una enaminona y (2) una sal y/o un complejo de cobre y/o hierro, en donde la relación de la cantidad molar de enaminona a la cantidad molar de cobre y hierro es de 15.000:1 hasta e incluyendo 1:100.
- 20 10. Sistema de varios componentes que comprende al menos dos componentes, caracterizado por que uno de los componentes es una composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 y al menos uno de los otros componentes comprende un peróxido.
- 25 11. Sistema de varios componentes que comprende al menos tres componentes, caracterizada por que uno de los componentes es una composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato y (b) diluyente reactivo, uno de los componentes es una solución aceleradora según la reivindicación 9 y al menos uno de los otros componentes comprende un peróxido.
- 30 12. Método para el curado radicalico de una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que el método comprende mezclar la composición de resina según cualquier de las reivindicaciones 1-8 con un peróxido y el curado se efectúa a temperatura ambiente.
- 35 13. Método para el curado radicalico de una composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina con funcionalidad metacrilato y (b) diluyente reactivo, caracterizado por que el método comprende mezclar la composición de resina con una solución aceleradora según la reivindicación 9 y el peróxido y caracterizado además por que el curado se efectúa a temperatura ambiente.
- 40 14. Parte estructural obtenida al curar una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 con un peróxido u obtenida mediante el sistema de varios componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11.
15. Uso de la parte estructural de la reivindicación 14 en automóviles, barcos, anclaje químico, tejados, construcción, recipientes, revestimiento, conductos, depósitos, suelos o álabes de molinos de viento.