

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 938**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08F 299/04 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08F 290/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2007 PCT/EP2007/005957**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2008 WO08003492**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2007 E 07765078 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2038338**

54 Título: **Composiciones de resina de éster de vinilo o de resina de poliéster insaturada**

30 Prioridad:

06.07.2006 EP 06014028

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2017

73 Titular/es:

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

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**JANSEN, JOHAN, FRANZ, GRADUS, ANTONIUS y
KRAEGER, RONALD, IVO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 938 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

Composiciones de resina de éster de vinilo o de resina de poliéster insaturada

La presente invención se refiere a una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en la que el primer componente es una composición de resina no acuosa que comprende una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico y el segundo componente que comprende un compuesto de peróxido. Las composiciones de dos componentes muestran buenas propiedades de curado en ausencia de cobalto y vanadio. Las composiciones de dos componentes también muestran una ligera tendencia a la desviación en el tiempo de gelificación. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de resina de poliéster insaturada de dos componentes o resina de éster vinílico para piezas estructurales. La presente invención también se refiere a un procedimiento para curar tales composiciones de dos componentes.

Como se entiende en la presente memoria, se considera que los objetos y partes estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. La expresión "objetos y partes estructurales", como se entiende en la presente memoria, también incluye composiciones de resina curadas como se usan en el campo del anclaje químico, construcción, techado, suelo, palas de molino de viento, contenedores, depósitos, tuberías, partes de automóviles, barcos, etc. Generalmente, las composiciones de resina para las partes estructurales están libres de agentes de soplado.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "sistema de dos componentes" se refiere a sistemas en los que dos componentes separados (A y B) están espacialmente separados entre sí, por ejemplo en cartuchos separados o similares, y se pretende que incluya cualquier sistema en el que cada uno de estos dos componentes separados (A y B) pueden contener otros componentes separados. Los componentes se combinan en el momento en que se utiliza el sistema.

Como se entiende en la presente memoria, la expresión desviación en el tiempo de gelificación (durante un período de tiempo específicamente seleccionado, por ejemplo, de 30 o 60 días) refleja el fenómeno, que - cuando el curado se realiza en otro momento del tiempo que en el momento estándar de referencia para el curado, por ejemplo, 24 horas después de la preparación de la resina - el tiempo de gelificación observado es diferente del punto de referencia. Para resinas de poliéster insaturada, como se pueden curar generalmente bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gelificación representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura de 25°C a 35°C. Normalmente, esto corresponde al tiempo en que la fluidez (o viscosidad) de la resina se encuentra todavía en un intervalo en el que la resina se puede manejar fácilmente. En operaciones de molde cerrado, por ejemplo, este período de tiempo es muy importante que se conozca. Cuanto menor sea la desviación del tiempo de gelificación, mejor será el comportamiento predecible de la resina (y las propiedades resultantes del material endurecido).

W. D. Cook et al. en Polym. Int. Vol. 50, 2001, en las páginas 129-134 describen en un artículo interesante varios aspectos del control del tiempo de gelificación y del comportamiento exotérmico durante el curado de resinas de poliéster insaturadas. También demuestran cómo se puede seguir el comportamiento exotérmico durante el curado de tales resinas. Las figuras 2 y 3 de este artículo muestran los tiempos de gelificación en las partes inferiores de las reacciones exotérmicas medidas. Debido a que estos autores se centran en las reacciones exotérmicas en su conjunto, también introdujeron una corrección de las reacciones exotérmicas para la pérdida de calor. Sin embargo, como puede verse en las figuras, tal corrección para pérdida de calor no es relevante para tiempos de gelificación por debajo de 100 minutos.

La desviación del tiempo de gelificación (en adelante: "Gtd") se puede expresar en una fórmula como sigue:

$$Gtd = (T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}} \text{ a y-días} - T_{25-35^{\circ}\text{C}} \text{ tras mezclar}) / T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}} \text{ tras mezclar} \times 100\%$$

(Fórmula 1)

En esta fórmula $T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}}$ (que también podría estar representado por T_{gel}) representa, como se ha mencionado anteriormente, el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura de 25°C a 35°C. La referencia adicional a "a y días" muestra después de cuántos días de preparación de la resina se efectúa el curado.

Todas las resinas de poliéster, por su naturaleza, experimentan algunos cambios en el tiempo desde su producción hasta su curado real. Una de las características en las que tales cambios se hacen visibles es la desviación del tiempo de gelificación. Los sistemas de resina de poliéster insaturada de última generación se curan generalmente por medio de sistemas de iniciación. En general, tales sistemas de resina de poliéster insaturada se curan bajo la influencia de peróxidos y se aceleran (a menudo incluso se preaceleran) por la presencia de compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, como aceleradores. El naftenato de cobalto y el octanoato de cobalto son los

aceleradores más utilizados. Además de los aceleradores, las resinas de poliéster también contienen usualmente inhibidores para asegurar que los sistemas de resina no se gelifican prematuramente (es decir, que tienen una buena estabilidad al almacenamiento). Además, se utilizan inhibidores para asegurar que los sistemas de resina tienen un tiempo de gelificación apropiado y/o para ajustar el valor de tiempo de gelificación del sistema de resina a un valor aún más adecuado.

Más comúnmente, en el estado de la técnica, el inicio de la polimerización de resinas de poliéster insaturadas, etc., mediante reacciones redox que implican peróxidos, es acelerado o preacelerado por un compuesto de cobalto en combinación con otro acelerador.

Un excelente artículo de revisión de M. Malik et al., en J.M.S. - Rve. Macromol. Chem. Phys., C40 (2 y 3), pp.139-165 (2000) da una buena visión general del estado actual de los sistemas de resina. El curado se trata en el capítulo 9. Para el análisis del control del tiempo de gelificación se puede hacer referencia al artículo de Cook *et al.*, como se ha mencionado anteriormente. Dicho artículo, sin embargo, no proporciona ninguna pista sobre los problemas de desviación del tiempo de gelificación como se están resolviendo de acuerdo con la presente invención.

El fenómeno de la desviación del tiempo de gelificación, de hecho, hasta ahora ha recibido bastante poca atención en la bibliografía. Hasta el momento se ha prestado más atención a la bibliografía sobre aspectos de la aceleración del tiempo de gelificación en general, y al mejoramiento de la vida útil de las resinas. Sin embargo, estos últimos aspectos no están necesariamente correlacionados con aspectos de la desviación del tiempo de gelificación y, por lo tanto, la bibliografía hasta ahora da muy pocas sugerencias sobre posibles soluciones para la mejora de la desviación del tiempo de gelificación.

Por consiguiente, para las resinas de poliéster insaturadas y las resinas de éster vinílico que forman parte del estado actual de la técnica, todavía existe la necesidad de encontrar sistemas de resina que muestren una tendencia reducida a la desviación del tiempo de gelificación, es decir sistemas de resina que tienen solamente una ligera desviación del tiempo de gelificación cuando se curan con un peróxido. Preferiblemente, las propiedades mecánicas de la composición de resina después del curado con un peróxido no se ven afectadas (o mejoradas) como resultado de los cambios en la composición de resina para lograr la desviación del tiempo de gelificación reducida. Además, por razones medioambientales, la presencia de cobalto en las resinas es menos preferida.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención encontraron que los sistemas de resina de poliéster insaturada o resina de éster vinílico con buenas propiedades de curado cuando se curan con un peróxido, podrían obtenerse proporcionando una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en el que el primer componente que es una composición de resina no acuosa que comprende una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico, un compuesto de metal de transición seleccionado entre un compuesto de cobre, hierro, manganeso o titanio, y un compuesto de potasio, y la composición de resina contiene menos de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria y menos de 0,01 mmol de vanadio por kg de sistema de resina primaria; y el segundo componente comprende un compuesto peróxido, por lo que el sistema de resina primaria consiste en la resina de poliéster insaturada o la resina de éster vinílico, cualquier aditivo presente en la misma, excepto el peróxido, soluble en la resina y estireno y/u otros disolventes presentes en la misma. De acuerdo con la presente invención, se pueden obtener composiciones que tienen buenas propiedades de curado, es decir, las composiciones de acuerdo con la invención tienen un tiempo de gelificación corto, un tiempo de pico corto y/o una temperatura máxima de pico. En el curado de resinas de poliéster insaturadas o ésteres vinílicos, el tiempo de gelificación es una característica muy importante de las propiedades de curado. Además, el tiempo desde alcanzar el tiempo de gelificación hasta alcanzar la temperatura máxima, y el nivel de la temperatura máxima (una temperatura de pico más alta generalmente resulta en un mejor curado) son importantes. Además, se pueden obtener resinas que presentan una tendencia a la desviación del tiempo de gelificación reducida.

Además, los autores de la presente han encontrado sorprendentemente que además de las buenas características de curado también pueden obtenerse objetos curados con una cantidad de residuos baja a muy baja como estireno y benzaldehído. De hecho, a veces las cantidades de residuos están por debajo del límite de detección.

Preferiblemente, la concentración de cobalto es inferior a 0,001 mmol Co por kg de sistema de resina primaria. Lo más preferiblemente, la composición de resina está libre de cobalto.

Preferiblemente, la concentración de vanadio es inferior a 0,001 mmol V por kg de sistema de resina primaria. Lo más preferiblemente, la composición de resina está libre de vanadio.

De acuerdo con la presente invención, se obtienen sistemas de resina que tienen buenas propiedades de curado. Además, los sistemas de resina de acuerdo con la presente invención sólo muestran una ligera tendencia a la desviación del tiempo de gelificación.

El documento US-A-4175064 describe una composición aceleradora para el curado de una composición de resina de poliéster insaturada que comprende una sal de cobalto y una sal de potasio de ácidos monocarboxílicos. Este documento también enseña que el uso de sólo sal de potasio no da lugar a un curado eficaz. En el documento US-A-4175064 no se muestra que las sales de potasio actúan como un acelerador para otros metales de transición. Por el contrario, el documento US-A-5310826 enseña que el K-hexanoato de etilo actúa como un inhibidor para las

composiciones de resina de poliéster insaturada que contienen tiol. Además, en el documento US-A-4829106 se muestra que tanto las sales de cobre como las sales de potasio actúan como inhibidores para las resinas de poliéster insaturadas.

5 No hay, sin embargo, ninguna indicación en absoluto de que un compuesto de metal de transición seleccionado entre un compuesto de cobre, hierro, manganeso o titanio en combinación con un compuesto de potasio pueda actuar como acelerador para la descomposición de peróxido que se usa generalmente como iniciador para curar composiciones de resina de poliéster insaturada o de resina de éster vinílico.

10 La resina de poliéster insaturada o resina de éster de vinilo tal como está comprendida en la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención puede seleccionarse adecuadamente de las resinas de poliéster insaturadas o la resina de éster vinílico como son conocidas por el experto en la materia. Ejemplos de resinas de poliéster insaturadas o de éster de vinilo adecuadas para ser utilizadas como sistemas de resinas básicas en las resinas de la presente invención están, subdivididas en las categorías clasificadas por Malik et al., citadas anteriormente.

15 (1) Orto-resinas: 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. Comúnmente los derivados de 1,2-propilenglicol se utilizan en combinación con un diluyente reactivo tal como estireno.

(2) Iso-resinas: se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones más altas de diluyente reactivo que las resinas orto.

20 (3) Bisfenol-A-fumaratos: éstos se basan en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.

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

25 (5) Resinas de ésteres vinílicos: son resinas, que se utilizan principalmente debido a su resistencia hidrolítica y excelentes propiedades mecánicas, así como por su baja emisión de estireno, tienen sitios insaturados sólo en posición terminal, introducidos por reacción de resinas epoxi (por ejemplo, diglicidil-éter de bisfenol-A, epoxis del tipo fenol-novolaca, o epóxidos a base de tetrabromobisfenol-A) con ácido (met) acrílico. En lugar de ácido (met) acrílico también puede usarse (met) acrilamida.

30 Además de estas clases de resinas también se pueden distinguir las denominadas resinas de dicitopentadieno (DCPD) como resinas de poliéster insaturadas. Como se usa en la presente memoria, una resina de éster vinílico es una resina funcional (met) acrilato. Además de las resinas de éster vinílico como se describe en Malik et al., también se puede distinguir la clase de resinas de uretano de éster vinílico (también referidas como resinas de metacrilato de uretano) como resinas de éster vinílico. Preferiblemente, la resina de éster vinílico usada en la presente invención es una resina que se obtiene por la esterificación de una resina epoxídica con un ácido (met) acrílico o una (met) acrilamida.

35 Todas estas resinas, como se pueden usar adecuadamente en el contexto de la presente invención, pueden modificarse de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, para conseguir un número de ácido, un número de hidroxilo o un número de anhídrido más bajos, o para volverse más flexibles debido a la inserción de unidades flexibles en la cadena principal, etc. La clase de resinas DCPD se obtiene ya sea por modificación de cualquiera de los tipos de resina anteriores por reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o bien
40 se obtienen de forma alternativa haciendo reaccionar primero ácido maleico con dicitopentadieno, seguido por la fabricación de resina como se muestra anteriormente.

Por supuesto, también pueden estar presentes en las resinas otros grupos reactivos curables por reacción con peróxidos, por ejemplo, grupos reactivos derivados de ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos, etc. Por consiguiente, las resinas de poliéster insaturadas o las resinas de éster vinílico utilizadas en la presente invención
45 pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes al sistema de resina o pueden reaccionar con el mismo durante la etapa de curado. Los disolventes reactivos son particularmente preferidos. Ejemplos de disolventes reactivos adecuados son estireno, α -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

50 Las resinas de poliéster insaturada y las resinas de éster de vinilo que se utilizan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de tales resinas, pero preferiblemente se eligen del grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas y resinas orto-ftálicas y vinil éster. Ejemplos más detallados de resinas que pertenecen a tales grupos de resinas se han mostrado en la parte anterior de la memoria descriptiva. Más preferiblemente, la resina es una resina de poliéster insaturada elegida preferiblemente del grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas y resinas orto-ftálicas.

55 La composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención tiene preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de 0,001-300 mg de KOH/g de composición de resina. Como se

usa en este documento, el índice de ácido de la composición de resina se determina titrimetricamente de acuerdo con ISO 2114-2000.

Preferiblemente, el peso molecular de la resina de poliéster insaturada o resina de éster vinílico está en el intervalo de 500 a 200.000 g/mol. Como se usa en este documento, el peso molecular de la resina se determina usando cromatografía de permeación de gel de acuerdo con ISO 13885-1.

En una realización preferida, la resina es una resina de poliéster insaturada.

La composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención comprende un compuesto de metal de transición disuelto como acelerador. El compuesto de metal de transición se selecciona de un compuesto de cobre, hierro, manganeso o titanio.

En una realización de la presente invención, el compuesto de metal de transición es un compuesto de cobre. En el contexto de la invención, se pueden utilizar todos los tipos de compuestos de cobre como compuesto acelerador de cobre. De acuerdo con la invención, el compuesto acelerador de cobre presente en la composición de resina es preferiblemente una sal o complejo de cobre. Más preferiblemente, el compuesto de cobre es un compuesto de cobre⁺ o un compuesto de cobre²⁺, más preferiblemente un compuesto de cobre²⁺. El compuesto es preferentemente una sal o complejo de cobre⁺ o una sal o complejo de cobre²⁺. Incluso más preferiblemente, el compuesto de cobre es una sal de cobre⁺ o una sal de cobre²⁺ sal, más preferiblemente una sal de cobre²⁺. En vista de la solubilidad del compuesto de cobre en la composición de resina, el compuesto de cobre es preferiblemente un compuesto de cobre organo soluble, como, por ejemplo, carboxilatos de cobre, acetoacetatos de cobre y cloruros de cobre. Queda claro que, en lugar de un solo compuesto de cobre también se puede usar una mezcla de compuestos de cobre.

En una realización de la presente invención, el compuesto de metal de transición es un compuesto de hierro. En el contexto de la invención, se pueden usar todo tipo de compuestos de hierro como compuesto acelerador de hierro. De acuerdo con la invención, el compuesto acelerador de hierro es preferiblemente una sal o complejo de hierro. Más preferiblemente, el compuesto de hierro es una sal o complejo de hierro²⁺ o una sal o complejo de hierro³⁺. Incluso más preferiblemente, el compuesto de hierro es una sal de hierro²⁺ o una sal de hierro³⁺. La sal de hierro²⁺ es preferentemente una sal orgánica de hierro²⁺. La sal de hierro³⁺ es preferentemente una sal orgánica de hierro³⁺. La sal orgánica de hierro²⁺ o la sal orgánica de hierro³⁺ son preferiblemente un carboxilato de hierro o un acetoacetato de hierro. Queda claro que, en lugar de un solo compuesto de hierro también se puede usar una mezcla de compuestos de hierro.

En una realización de la presente invención, el compuesto de metal de transición es un compuesto de manganeso. En el contexto de la invención, se pueden usar todas las clases de compuestos de manganeso como compuesto acelerador de manganeso. De acuerdo con la invención, el compuesto acelerador de manganeso es preferiblemente una sal o complejo de manganeso. Más preferiblemente, el compuesto de manganeso es una sal o complejo de manganeso²⁺ o una sal o complejo de manganeso³⁺. Incluso más preferiblemente, el compuesto de manganeso es una sal de manganeso²⁺ o una sal de manganeso³⁺. La sal de manganeso²⁺ es preferiblemente una sal orgánica de manganeso²⁺. La sal de manganeso³⁺ es preferiblemente una sal orgánica de manganeso³⁺. La sal orgánica de manganeso²⁺ o la sal orgánica de manganeso³⁺ son preferiblemente un carboxilato de manganeso o un acetoacetato de manganeso. Queda claro que, en lugar de un solo compuesto de manganeso también se puede usar una mezcla de compuestos de manganeso.

En una realización de la presente invención, el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio. En el contexto de la invención, se pueden usar todo tipo de compuestos de titanio como compuesto acelerador de titanio. De acuerdo con la invención, el compuesto acelerador de titanio es preferiblemente un compuesto de organotitanio o una mezcla de compuestos de organotitanio. El compuesto de organotitanio es preferiblemente un alcóxido de titanio, siendo preferiblemente un propóxido o butóxido de titanio, o un carboxilato de titanio. Queda claro que también se pueden usar mezclas de los metales de transición mencionados anteriormente.

El metal de transición del compuesto acelerador de metal de transición está preferiblemente presente en la composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención en una cantidad de al menos 0,05 mmol por kg de sistema de resina primaria, preferiblemente en una cantidad de al menos 1 mmol por kg de sistema de resina primaria. El límite superior del contenido de metales de transición no es muy crítico, aunque por razones de rentabilidad, por supuesto, no se aplicarán concentraciones extremadamente altas. Generalmente, la concentración del metal de transición en el sistema de resina primaria será inferior a 50 mmol por kg de sistema de resina primaria, preferiblemente inferior a 20 mmol por kg de sistema de resina primaria. En una realización preferida, el metal de transición está presente en una cantidad de 0,05 a 50 mmol/kg de sistema de resina primaria, preferiblemente en una cantidad de 1-20 mmol/kg de sistema de resina primaria.

Para la comprensión de la invención, y para la evaluación apropiada de las cantidades de compuesto de metal de transición que están presentes en la composición de resina, la expresión "sistema de resina primaria" tal como se utiliza en la presente se entiende que significa el peso total de la resina, pero excluyendo cualquier carga como puede usarse cuando se aplica el sistema de resina para los usos previstos. Por lo tanto, el sistema de resina primaria consiste en la resina de poliéster insaturada o la resina de éster de vinilo, cualesquiera aditivos presentes

en la misma (excepto el componente de peróxido que se va a añadir poco antes del curado) solubles en la resina, tales como aceleradores, promotores, inhibidores, agentes de bajo perfil, colorantes (tintes), agentes tixotrópicos, agentes de liberación, etc., así como estireno y/u otros disolventes que normalmente pueden estar presentes en ellos. La cantidad de aditivos solubles en la resina usualmente puede ser de 1 a 25% en peso del sistema de resina primaria; la cantidad de estireno y/u otro disolvente puede ser tan grande como hasta 50% en peso del sistema de resina primaria. El sistema de resina primaria, sin embargo, explícitamente no incluye compuestos que no sean solubles en el mismo, tales como cargas (por ejemplo, fibras de vidrio o de carbono), talco, arcilla, pigmentos sólidos (tales como, por ejemplo, dióxido de titanio (blanco titanio), retardantes de llamas, por ejemplo, óxido de aluminio hidratado, etc.

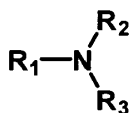
La composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención contiene un compuesto de potasio disuelto como co-acelerador. El compuesto co-acelerador de potasio es preferiblemente un óxido, hidróxido, carboxilato, carbonato o hidrocarbonato de potasio. Más preferiblemente, el compuesto de potasio es carboxilato de potasio, preferiblemente un carboxilato de potasio C₆-C₂₀. En otra realización preferida de la presente invención, el carboxilato de potasio se forma *in situ* mediante la adición de hidróxido de potasio a la composición de resina.

Preferiblemente, la cantidad de potasio es de 0,001 a 2000 mmol de potasio/kg de sistema de resina primaria. Más preferiblemente, la cantidad de potasio es de 0,1 a 200 mmol de potasio/kg de sistema de resina primaria. Incluso más preferiblemente la cantidad de potasio es de 1-150 mmol/kg de sistema de resina primaria y lo más preferiblemente la cantidad de potasio es de 2-40 mmol/kg de sistema de resina primaria.

Preferiblemente, la relación en moles entre el metal de transición y el potasio es de 40:1 a 1:3.000, más preferiblemente de 25:1 a 1:100. Las relaciones en moles más preferidas dependerán del metal o de los metales de transición usados. El experto en la técnica puede determinar fácilmente la relación óptima dependiendo de los metales de transición utilizados y la cantidad de potasio.

Además del potasio y el metal de transición también pueden estar presentes otros aditivos orgánicos como bases, tioles y/o compuestos 1,3-dioxo.

En una realización preferida, la composición de resina comprende además una base. Preferiblemente, la base es una base orgánica con $pK_a \geq 10$. La base orgánica con $pK_a \geq 10$ es preferiblemente un compuesto que contiene nitrógeno. El compuesto que contiene nitrógeno es preferiblemente una amina. La amina tiene preferiblemente la siguiente fórmula:

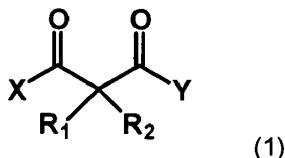


por lo que R¹, R² y R³ cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H), alquilo C₁-C₂₀, arilo, alquilarilo o arilalquilo C₆-C₂₀, que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, de fósforo o de azufre) y/o sustituyentes y un anillo puede estar presente entre R₁ y R₂, R₂ y R₃ y/o R₁ y R₃, que puede contener heteroátomos. En una realización preferida, R¹, R² y R³ cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H), alquilo C₆-C₂₀, arilo, alquilarilo o arilalquilo C₆-C₂₀, que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, de fósforo o de azufre) y/o sustituyentes. En una realización más preferida, R¹, R² y R³ son hidrógeno. En otra realización preferida, R¹, R² y R³ cada uno individualmente puede representar un alquilo C₁-C₂₀ o arilo C₆-C₂₀. En otra realización preferida, al menos uno de R¹, R² y R³ es un grupo alquil-O-R⁴, en el que R⁴ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ o un anillo está presente entre R⁴ y al menos uno de los otros grupos R. En esta realización preferida, el grupo alquil-O-R⁴ está preferiblemente en la posición β con respecto al átomo de nitrógeno.

Preferiblemente, la cantidad de la base es de 0,05 a 5% en peso, calculada sobre el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad de la base es de 0,1 a 2% en peso; incluso más preferiblemente entre 0,25 y 1% en peso.

Preferiblemente, la cantidad en moles entre el metal de transición y la funcionalidad básica de la base es de 200:1 a 1:1.500, más preferiblemente de 3:1 a 1:100. El experto en la técnica puede determinar fácilmente la relación óptima dependiendo de los metales de transición y la cantidad de potasio utilizada.

El compuesto 1,3-dioxo es preferiblemente un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



por lo cual

X, Y = H, alquilo C₁-C₂₀, arilo, alquilarilo, arilalquilo C₆-C₂₀, parte de una cadena polimérica, OR³, NR³R⁴;

R¹, R², R³, y R⁴ cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H), o un grupo alquilo C₁-C₂₀, o grupo arilo, alquilarilo o arilalquilo C₆-C₂₀, que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, de fósforo, de nitrógeno o de azufre) y/o sustituyentes; un anillo puede estar presente entre R¹ y R², R¹ y R³, y/o entre R² y R⁴; R³ y/o R⁴ puede ser parte de una cadena polimérica, puede estar unida a una cadena polimérica o puede contener un grupo polimerizable. Preferiblemente, X y/o Y es/son alquilo C₁-C₂₀ y/o arilo C₆-C₂₀. Más preferiblemente, X y/o Y son/es un grupo metilo. Preferiblemente, el compuesto 1,3-dioxo es acetilacetona. El compuesto 1,3-dioxo puede ser un polímero o es polimerizable.

- 10 Preferiblemente, la cantidad del compuesto 1,3-dioxo es de 0,05 a 5% en peso, calculado sobre el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad del compuesto 1,3-dioxo es de 0,5 a 2% en peso. La relación en moles entre el metal de transición y el compuesto dioxo es preferiblemente de 10:1 a 1:5.000, preferiblemente de 2:1 a 1:400. El experto en la técnica puede determinar fácilmente la relación óptima dependiendo de los metales de transición y la cantidad de compuesto dioxo utilizado.
- 15 El tiol que puede estar presente puede provenir de todo tipo de compuestos que contienen tiol. El compuesto que contiene tiol es preferiblemente un tiol alifático. El tiol alifático es preferiblemente un acetato de α-mercapto o propionato de β-mercapto, o un derivado o mezcla de los mismos. La funcionalidad tiol del compuesto que contiene tiol es preferiblemente ≥ 2, más preferiblemente ≥ 3. La relación en moles entre el metal de transición y los grupos tiol del compuesto que contiene tiol es preferiblemente de 10:1 a 1:1.500, más preferiblemente de 1:1 a 1:55. El
- 20 experto en la técnica puede determinar fácilmente la relación óptima dependiendo de los metales de transición y la cantidad de potasio utilizada.

También pueden usarse combinaciones de los aditivos orgánicos descritos anteriormente.

- 25 El segundo componente (componente B) del sistema de dos componentes comprende un compuesto peróxido. El componente peróxido puede ser cualquier peróxido conocido por el experto en la materia para su uso en el curado de resinas de poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, sólidos o líquidos; también se puede aplicar peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxi carbonatos (de la fórmula -OC(O)O-), peroxiésteres (de la fórmula -C(O)OO-), diacilperóxidos (de la fórmula -C(O)OOCO-), peróxidos de dialquilo (de la fórmula -OO-), etc. Los peróxidos también pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Una extensa serie de ejemplos de peróxidos adecuados puede encontrarse, por ejemplo, en US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El experto en la materia puede obtener fácilmente información sobre los peróxidos y las precauciones que deben tomarse al manipular los peróxidos en las instrucciones dadas por los productores de peróxido.
- 30

- 35 Preferiblemente, el peróxido se elige del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos terciarios de alquilo (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formada por el grupo de peróxidos de cetona, (percetonas, que son un producto de la adición de peróxido de hidrógeno y una cetona, tal como, por ejemplo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona y peróxido de acetilacetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de t-butilo, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluidos los (di) peroxiésteres), peréteres (tales como, por ejemplo, el peróxido de éter dietílico). A menudo, los peróxidos orgánicos usados como agente de curado son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir, compuestos peroxi que tienen átomos de carbono terciarios unidos directamente a un grupo -OO-acilo o -OOH. Claramente también se pueden usar mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos en el contexto de la presente invención. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que contienen dos de diferentes restos portadores de peroxígeno en una molécula). En el caso de que se utilice un
- 40 peróxido sólido para el curado, el peróxido es preferiblemente peróxido de benzoílo (BPO).
- 45

Más preferiblemente, sin embargo, el peróxido es un hidroperóxido líquido. El hidroperóxido líquido, por supuesto, también puede ser una mezcla de hidroperóxidos. El manejo de hidroperóxidos líquidos cuando se curan las resinas para su uso final es generalmente más fácil: tienen mejores propiedades de mezclamiento y se disuelven más rápidamente en la resina a curar.

- 50 En particular, se prefiere que el peróxido se seleccione del grupo de los peróxidos de cetona, una clase especial de hidroperóxidos. El peróxido que se prefiere en términos de propiedades de manipulación y rentabilidad es el peróxido de metil etil cetona (peróxido MEK).

En una realización preferida de la invención, la composición de resina de la composición de dos componentes contiene estireno, preferiblemente en una cantidad de al menos 5% en peso.

- 55 En otra realización preferida de la presente invención, la composición de resina también contiene uno o más inhibidores de radicales.

Más preferiblemente, la composición de resina de las composiciones de dos componentes de acuerdo con la invención contiene uno o más inhibidores de radicales, preferiblemente seleccionados del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables como galvinoxilo y compuestos basados en N-oxilo, catecoles y/o fenotiazinas.

La cantidad de inhibidor de radicales tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, puede, sin embargo, variar dentro de intervalos bastante amplios, y puede elegirse como primera indicación del tiempo de gelificación que se desea conseguir. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor fenólico es de aproximadamente 0,001 a 35 mmol por kg de sistema de resina primaria, y más preferiblemente es más de 0,01, más preferiblemente más de 0,1 mmol por kg de sistema de resina primaria. El experto en la materia puede evaluar fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, la cantidad del mismo que conduce a buenos resultados de acuerdo con la invención.

Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que pueden usarse en las composiciones de resina de las composiciones de dos componentes de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis (3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilideno difenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilen di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto también denominado TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto también denominado TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto también denominado 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2, 5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXIL), N-nitrosfenil-hidroxilamina de aluminio, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Ventajosamente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención está en el intervalo de 0,0001 a 10% en peso, calculado sobre el peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina está en el intervalo de 0,001 a 1% en peso.

Las composiciones de dos componentes de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar en todas las aplicaciones que son habituales para tales tipos de resinas. En particular, pueden utilizarse adecuadamente en aplicaciones de molde cerrado, pero también pueden aplicarse en aplicaciones de molde abierto. Para aplicaciones de molde cerrado es especialmente importante que el fabricante de los productos de molde cerrado pueda utilizar fiablemente la tendencia de desviación del tiempo de gelificación favorable (es decir reducida) de las composiciones de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención. Los segmentos finales en los que pueden aplicarse los sistemas de resina de poliéster insaturada o resina de vinilo de acuerdo con la presente invención son también aplicaciones marinas, anclaje químico, techado, construcción, revestimiento, tuberías y depósitos, pavimentos, álabes de molino de viento, etc. Es decir, los sistemas de resina según la invención pueden utilizarse en todos los usos conocidos de resinas de poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico.

La presente invención se refiere además a todos los objetos o partes estructurales que se obtienen al curar las composiciones de dos componentes de acuerdo con la invención. Estos objetos y partes estructurales tienen excelentes propiedades mecánicas.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para curar radicalmente la composición de dos componentes de acuerdo con la invención. Se ha encontrado sorprendentemente que la combinación de un compuesto de metal de transición como se ha descrito anteriormente y el compuesto de potasio acelera el curado radical del poliéster insaturado o éster vinílico con el peróxido. El curado se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de -10 a +60°C (llamado curado en frío). El curado se efectúa preferiblemente en ausencia de cobalto y en ausencia de vanadio.

La presente invención se refiere además a una composición de resina no acuosa que comprende una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico, un compuesto de metal de transición seleccionado entre un compuesto de cobre, hierro, manganeso o titanio, y un compuesto de potasio, y la composición de resina contiene menos de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria y menos de 0,01 mmol de vanadio por kg de sistema de resina primaria. Preferiblemente, la composición de resina está libre de cobalto y vanadio. La resina de poliéster insaturada o la resina de éster vinílico, el potasio, los metales de transición y los posibles aditivos se describen con detalle en las partes anteriores de la memoria descriptiva, cuya descripción no necesita repetirse en la misma.

La invención se explica ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos apoyan el alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no está restringida a las realizaciones específicas como se muestra en los ejemplos.

Parte experimental

Las resinas utilizadas para el curado son productos comercialmente disponibles de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza (excepto en caso indicado de manera diferente) y además se preparó específicamente una resina -en adelante denominada Resina A- en nombre de los autores para ser utilizada en los ensayos. Los peróxidos usados para el curado son productos comercialmente disponibles de Akzo Nobel Inc. Los compuestos de metales de transición se añaden como disolución en alcohol, excepto el titanio. El cobre se añade como una disolución de naftenato de cobre en alcohol (8% de cobre); el manganeso se añade en forma de una disolución etil hexanoato de manganeso en alcohol (10% de manganeso); el hierro se añade como disolución de naftenato de hierro en alcohol (6% de hierro) y se añade titanio como n-propóxido de titanio (IV), a menos que se indique lo contrario.

Preparación de la resina A

Se cargaron 184,8 g de propilenglicol (PG), 135,8 g de dietilenglicol (DEG), 216,1 g de anhídrido ftálico (PAN), 172,8 g de anhídrido maleico (MAN), y 0,075 g de 2-t-butilhidroquinona, en un recipiente provisto de un condensador de reflujo, un dispositivo de medición de temperatura y una entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos habituales hasta 205°C. A 205°C, la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el valor de ácido alcanzó un valor por debajo de 16 mg de KOH/g de resina y la viscosidad de bola descendente a 100°C fue inferior a 50 dPa.s. A continuación, el vacío se alivió con gas inerte, y la mezcla se enfrió hasta 130°C, y después se transfirió la resina UP sólida así obtenida a una mezcla de 355 g de estireno y 0,07 g de mono-t-butilhidroquinona y se disolvió a una temperatura por debajo de 80°C. La viscosidad final de la resina alcanzada a 23°C fue de 640 mPa.s, y el contenido de materia no volátil fue de 64,5% en peso.

Monitorización del curado

En la mayoría de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos presentados a continuación se menciona que el curado se monitorizó mediante un equipo de tiempo de gelificación estándar. Esto quiere decir que tanto el tiempo de gelificación (T_{gel} o $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) y la hora pico (T_{pico} o $T_{p25 \rightarrow pico}$) se determinaron mediante mediciones exotérmicas de acuerdo con el método de DIN 16945 cuando se curó la resina con los peróxidos como se indica en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Por lo tanto, el equipo utilizado fue un temporizador de gel Soform, con un paquete de software Peakpro y hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato utilizados fueron respectivamente Haake W26 y Haake DL30.

Para algunos de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos también se calculó la desviación del tiempo de gelificación (G_{td}). Esto se hizo sobre la base de los tiempos de gelificación determinados en diferentes fechas de curado según la fórmula 1:

$$G_{td} = (T_{25 \rightarrow 35^\circ C \text{ a y-días}} - T_{25 \rightarrow 35^\circ \text{ tras mezclar}}) / T_{25 \rightarrow 35^\circ C \text{ tras mezclar}} \times 100\%$$

(Fórmula 1)

con "y" indicando el número de días después del mezclamiento.

Ejemplos 1a-1c y experimentos comparativos A-D

Se prepararon varias formulaciones del componente A utilizando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de Kocanoato (15% en PEG) y 0,3 mmol de metal de transición. Las formulaciones se agitaron durante 5 min, después de lo cual se monitorizó el curado usando un 3% (con respecto al sistema de resina primaria) de Butanox M50 como el componente B, en el temporizador de gel. Los experimentos comparativos se realizaron de forma similar, sin embargo, se omitió el metal de transición o el potasio de la formulación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

ej.	K octanonato	metal de transición	Tgel (min)	T pico (min)	temperatura del pico (°C)
1a	sí	Cu	3,8	10,7	185
1b	sí	Mn	115	126	178
1c	sí	Fe	24,2	47,1	45
comp. a	sí	N	>1.200		

ej.	K octanonato	metal de transición	Tgel (min)	T pico (min)	temperatura del pico (°C)
comp. b	no	Cu	>1.200		
comp. c	no	Mn	>1.200		
comp. d	no	Fe	>1.200		

Estos resultados indican claramente que tanto un metal de transición como una sal de potasio son necesarios para un curado eficiente.

Ejemplos 2a-2o y experimentos comparativos E-J

- 5 Se prepararon varias formulaciones como el componente A usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de Kocetanoato (15% en PEG), varias cantidades de metal de transición (como disoluciones en alcohol, excepto el titanio) y diversas cantidades de ligandos orgánicos. Las formulaciones se agitaron durante 5 min, después de lo cual se monitorizó el curado usando un 3% (con respecto al sistema de resina primaria) de Butanox M50 como el
- 10 componente B, en el temporizador de gel. Los experimentos comparativos se realizaron de manera similar, sin embargo el potasio se omitió en la formulación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

ej.	K oct (g)	metal de transición (mmol/kg de resina)	ligando orgánico (g)	Tgel (min)	T pico (min)	Temp. del pico (° C)
2a	1	Ti (10)	acetil acetona (2)	22,3	49	135
2b	1	Mn (3)	acetoacetato de etilo (0,2)	117,6	128,5	174
2c	0,05	Mn (1)	acetil acetona (1)	15,9	25,9	177
2d	1	Mn (0,1)	acetil acetona (1)	9,7	42,1	99
2e	1	Mn (10)	acetil acetona (1)	6,0	8,3	203
2f	1	Fe (3)	acetil acetona (1)	10,4	26,8	165
2g	0,2	Fe (3)	acetil acetona (1)	15,2	42,9	135
2h	1	Cu (3)	acetoacetanilida (1)	2,2	5,2	195
2i	1	Mn (1)	PTMP (0,1)	25,5	33,8	183
2j	1	Mn (1)	PTMP (0,01)	32,1	39,7	180
2k	0,1	Mn (1)	PTMP (0,5)	4,7	10,2	177
2l	1	Fe (3)	PTMP (0,25)	4,4	23	149
2m	0,05	Fe (3)	PTMP (0,5)	3,6	10,6	164
2n	1	Cu (3)	morfolina (0,2)	10,6	17,7	184
2o	0,2	Cu (3)	dietil etanolamina (1)	5,7	14,5	175
comp. e	0	Ti (10)	acetil acetona (2)	40	74	87

ej.	K oct (g)	metal de transición (mmol/kg de resina)	ligando orgánico (g)	Tgel (min)	T pico (min)	Temp. del pico (° C)
comp. f	0	Mn (3)	acetoacetato de etilo (0,2)	>360		
comp. g	0	Fe (3)	acetil acetona (1)	>360		
comp. h	0	Cu (3)	acetoacetanilida (1)	75	96	127
comp. i	0	Mn (1)	PTMP (0,1)	>1.200		
comp. j	0	Cu (3)	morfolina (0,2)	25	35	160
PTMP = mercaptopropionato de pentaeritritol tertrakis						

Estos experimentos demuestran claramente la eficacia del sistema de curado según la invención incluso en combinación con ligandos orgánicos.

Ejemplos 3a-3d

- 5 Se prepararon varias formulaciones como el componente A usando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,5 g de Kocetanoato, varias cantidades de metales de transición (como disoluciones en alcohol). Las formulaciones se agitaron durante 5 min, después de lo cual se monitorizó el curado usando un 3% (con respecto al sistema de resina primaria) de Butanox M50 como el componente B, en el temporizador de gel. Los resultados se muestran en la tabla 3.

10 Tabla 3

	Mn (mmol/kg)	Cu (mmol/kg)	Tgel (min)	T pico (min)	temp.del pico (° C)
3a	3	3	18,2	26,5	169
3b	3	1	25,5	33,2	186
3c	1	3	5,5	9,6	189
3d	1	1	42,5	51,6	181

Estos resultados indican que la sal de potasio puede emplearse con una combinación de metales de transición.

Ejemplos 4a-p

- 15 Se prepararon varias formulaciones como componente A utilizando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de Kocetanoato (15% en PEG), diversas cantidades de ligandos orgánicos, diversas cantidades de metales de transición (como disoluciones en alcohol). Las formulaciones se agitaron durante 5 minutos, después de lo cual se monitorizó el curado usando 3% (con respecto al sistema de resina primaria) de diversos peróxidos como componente B, en el temporizador de gel. Los resultados se muestran en la tabla 4A.

Tabla 4A

	metal de transición (mmol/kg)	Ligando orgánico (%)	peróxido	Tgel (min)	T pico (min)	Temp. del pico (° C)
4a	Mn (1)	acetilacetona (1)	Butanox M50	5,9	11,6	189
4b	Mn (1)	acetilacetona (1)	Trigonox 44B	11,6	58,7	84

	metal de transición (mmol/kg)	Ligando orgánico (%)	peróxido	Tgel (min)	T pico (min)	Temp. del pico (° C)
4c	Mn (1)	acetilacetona (1)	Cycloox LE50	4,8	10	183
4d	Fe (3)	acetilacetona (1)	Butanox M50	10,4	26,8	165
4e	Fe (3)	acetilacetona (1)	Trigonox 44B	9,4	23,2	51
4f	Fe (3)	acetilacetona (1)	Cyclonox LE50	7,6	23,3	151
4g	Fe (3)	acetilacetona (1)	H2O2	26	89	51
4h	Cu (3)	Ninguna	Butanox M50	5,3	11,3	189
4i	Cu (3)	Ninguna	Trigonox 44B	7,3	13,6	17,4
4j	Cu (3)	Ninguna	Cyclonox LE50	4,4	9,4	177
4k	Cu (3)	Ninguna	H2O2	4,2	47,4	131
4l	Mn (1)	PTMP (0,5)	Butanox M50	10,4	18	156
4m	Mn (1)	PTMP (0,5)	Cyclonox LE50	9,2	16,5	144
4n	Fe (3)	PTMP (0,5)	Trigonox 21	81	113	123
4o	Cu (3)	DMEA (1)	Perkadox 50L	48	54	124
4p	Cu (3)	DMEA (1)	Trigonox C	197	217	154
DMEA = N, N-dimetil etanolamina						

Ejemplos 4q-t

Se prepararon formulaciones para el componente A de acuerdo con la formulación anterior sobre la base de 100 g de SR231 (una resina de éster vinílico de Cray Valley) en lugar de 90 g de resina A y 10 g de estireno. Los resultados se muestran en la tabla 4B.

Tabla 4B

Ej.	metal de transición (mmol/kg)	Ligando orgánico (%)	peróxido	Tgel (min)	T pico (min)	temp. del pico (° C)
4q	Mn (1)	acetilacetona (1)	Trigonox 44B	3,2	7,2	196
4r	Mn (1)	Acetilacetona (1)	Trigonox AW70	20,2	28,5	193
4s	Mn (1)	Acetilacetona (1)	Trigonox 21	56	72	182
4t	Mn (1)	acetilacetona (1)	Perkadox 50L	32,2	39,3	176

Estos resultados indican que pueden usarse diversos peróxidos como componentes B con la combinación de metal de transición de potasio según la invención en diversos tipos de resinas como el componente A

Ejemplos 5a-5u

Las formulaciones se prepararon como el componente A usando 100 g de resina, Kocanoato (15% en PEG) o KOH (50% en agua), ligando orgánico, 0,008 g de t-butilcatecol como inhibidor y un compuesto de metal de transición. Las formulaciones se curaron con un 3% (en relación con el sistema de resina primaria) de Butanox M50 como componente B y se controló el curado en un medidor de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	resina	K	metal de transición (mmol/kg)	ligando orgánico (%)	Tgel (min)	T pico (min)	temp. del pico (° C)
5a	Palatal P4-01/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)	Acetil acetona (0,5)	132,7	159	126
5b	Palatal P5-01/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)	Acetil acetona (0,5)	41,6	58,1	150
5c	Palatal P6-01/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)	Acetil acetona (0,5)	28,4	40,3	185
5d	Palatal P69-02	K-oct (0,5%)	Mn (1)	Acetil acetona (0,5)	33,7	43,8	179
5e	Synolite 8388-N-1/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)	Acetil acetona (0,5)	39,6	51,7	140
5f	Daron XP45-A-2 *, §	K-oct en alcohol (0,5%)	Mn (3,6)		63,6	71,5	150
5g	A/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)	PTMP (0,5)	7	12	171
5h	Palatal P4-01/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)		22	38	139
5i	Palatal P69-02	K-oct (0,5%)	Mn (1)	PTMP (0,5)	7	17	162
5j	Synolite 8388-N-1/estireno (90/10)	K-oct (0,5%)	Mn (1)	PTMP (0,5)	2	7	161
5k	Daron XP45-A-2 *	K-oct	Fe (3)	Acetil acetona (1)	81,8	98,5	152
5l	Palatal P5-01/estireno (90/10) *	K-oct (0,5%)	Fe (3)	Acetil acetona (1)	13,4	32,3	143
5m	A/estireno (90/10)	K-oct (1)	Cu (3)		41,6	52,6	168
5n	Palatal P4-01/estireno (90/10)	K-oct (1)	Cu (3)		31,4	49,4	119
5o	Palatal P5-01/estireno (90/10)	K-oct (1)	Cu (3)		42,6	67,2	113
5p	Palatal P6-01/estireno (90/10)	K-oct (1%)	Cu (3)		6,5	11,5	192
5q	Palatal P69-02	K-oct (1)	Cu (3)		47,2	60,1	163

	resina	K	metal de transición (mmol/kg)	ligando orgánico (%)	Tgel (min)	T pico (min)	temp. del pico (° C)
5r	Synolite 8388-N-1/estireno (90/10)	K-oct (1)	Cu (3)		37	52,8	147
5s	Daron XP45-A-2	K-oct (1)	Cu (3)		37	52,8	147
5t	A/estireno (90/10)	KOH (0,2)	Cu (3)		26,1	39,5	165
5u	Daron XP45-A-2	KOH (0,2)	Cu (3)		21,9	32,2	153
* sin inhibidor utilizado							
§ 2% de Butanox M50							

Estos experimentos demuestran claramente que se pueden usar múltiples resinas como ortoésteres, ésteres vinílicos y resinas DCPD como resina en el componente A. Además, estos experimentos demuestran que las características de curación pueden ajustarse usando inhibidores.

5 Ejemplos 6a-c

a) Se preparó una formulación para el componente A basada en 200 g de Daron XP45-, 0,28 g de naftenato de Fe (12% de Fe en alcohol), 2 g de octanoato de K (en PEG), 0,016 g de t-butilcatecol y 2 g de acetilacetona. Después de agitar durante 5 min, la formulación se dividió en 2 porciones de 100 g cada una. La primera porción del componente A se curó inmediatamente con un 3% (en relación con el sistema de resina primaria) de Butanox M50 como componente B, dando como resultado las siguientes características de curado: Tgel = 82, Tpico = 96, temperatura de pico = 152°C. La segunda porción del componente A se curó después de 95 días de almacenamiento: Tgel = 83, Tpico = 99, temperatura de pico = 149°C, dando como resultado una desviación del tiempo de gelificación de sólo 1%.

b) Se preparó una formulación para el componente A basada en 180 g de Palatal P 6-01, 20 g de estireno, 0,48 g de naftenato de Cu (8% de Cu en alcohol), 0,4 g de KOH (disolución al 50% en agua) y 0,016 g de t-butil catecol. Después de agitar durante 5 min, la formulación se dividió en 2 partes de 100 g cada una. La primera parte del componente A se curó inmediatamente con un 3% (en relación con el sistema de resina primaria) de Butanox M50 como componente B, dando como resultado las siguientes características de curado: Tgel = 57, Tpico = 67, temperatura de pico = 168°C. La segunda parte del componente A se curó después de 95 días de almacenamiento: Tgel = 54, Tpico = 61, temperatura de pico = 165°C, dando como resultado una desviación del tiempo de gelificación de sólo -6%.

c) Se preparó una formulación del componente A basada en 180 g de Palatal P 4-01, 20 g de estireno, 0,09 g de etilhexanoato de Mn (6% de Mn en alcohol), 2 g de octanoato de K (en PEG), 0,016 g de t-butil catecol y 2 g de acetil acetona. Después de agitar durante 5 min, la formulación se dividió en 2 partes de 100 g cada una. La primera parte del componente A se curó inmediatamente con un 3% (en relación con el sistema de resina primaria) de Butanox M50 como el componente B, dando como resultado las siguientes características de curado: Tgel = 132, Tpico = 159, temperatura de pico = 126°C. La segunda parte del componente A se curó después de 186 días de almacenamiento: Tgel = 125, Tpico = 150, temperatura de pico = 126°C, dando como resultado una desviación del tiempo de gelificación de sólo -6%

Para la comparación, las desviaciones del sistema a base de cobalto basado en 180 g de Palatal P 6-01 y P 4-01, 20 g de estireno, 0,4 g de etilhexanoato de Co (10% en alcohol) y 0,016 g de t-butilcatecol son 158 y 384% después de 171 días.

Estos resultados indican que se pueden obtener composiciones de resina libres de desviación en el tiempo de gel utilizando el sistema de curado según la invención.

35 Ejemplos 7a-71

Se prepararon piezas moldeadas de 4 mm basadas en 500 g de resina A según las formulaciones descritas a continuación (todas las cantidades se expresan en gramos) como componente A y se curaron con Butanox M50 como el componente B. Las piezas moldeadas de 4 mm se hicieron entre vidrio de borosilicato endurecido que se separó con un reborde de 4 mm de EPDM en forma de U. La pieza fundida se desmoldó y se curó durante 24 horas a 60°C y 24 horas a 80°C. Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según la norma ISO 527-2. La Temperatura de Distorsión por Calor (HDT) se midió de acuerdo con ISO 75-Ae. Los contenidos de

ES 2 644 938 T3

estireno residual se midieron mediante cromatografía de gases utilizando GC-FID (Cromatografía de gases con un detector de ionización de llama), utilizando butilbenceno como patrón interno, después de la extracción de los objetos curados en diclorometano durante 48 horas. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6

Ejemplo	7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	7i	7j	7k	7l
Componente A												
Resina A	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Naftenato de K en alcohol (10% K)	2,5	5	5	2,26	0,5	0,5		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
KOH (50% en agua)							0,32					
Nuodex Mn (10% Mn)	1,5	0,27						0,15	0,15	1,5		
Nuodex Fe (6%)			1,4	1,4								
Naftenato de Cu (8% Cu)					0,5	0,5	0,52	0,2			0,67	0,67
Ejemplo	7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	7i	7j	7k	7l
Acetil acetona	2,5								2,5			
PTMP		0,5	0,25		1							
Aceto acetamida				1								
AAEMA										5,4		
t-butil catecol		0,03										0,03
Componente B												
Butanox M50	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	5
HDT (° C)	74	71	67	69	71	71	71	69	67	70	72	72
Resistencia a la tracción (Mpa)	58	52	57	64	52	65	35	62	77	69	91	85
Módulo de elasticidad (G pa)	3,6	3,7	3,5	3,6	3,9	3,8	3,9	3,8	3,7	3,7	3,8	3,7
Alargamiento a la rotura %	1,8	1,6	1,8	2,1	1,6	2	0,9	1,8	3,1	2,2	5	3,7
resto estireno %	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dureza de Barcol	44	43	45	43	45	44	45	41	40	41	45	43
PTMP = pentaeritritol tetrakis mercapto propionato												
AAEMA = metacrilato de acetoacetoxi etilo												

Estos resultados de las piezas moldeadas indican además que el sistema de curado según la invención puede utilizarse para fines de construcción.

Ejemplos 8a-8h y experimentos comparativos K-L

- 5 Se prepararon piezas fundidas de 4 mm como se ha descrito anteriormente, basadas en 500 g de resina como componente A, y se curaron según las formulaciones descritas a continuación en las que todas las cantidades están expresadas en gramos. Las piezas fundidas se curaron posteriormente durante 16 horas a 40°C. Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según la norma ISO 527-2. La Temperatura de Distorsión por Calor (HDT) se midió de acuerdo con ISO 75-Ae. Los contenidos residuales de estireno y benzaldehído se midieron mediante cromatografía de gases utilizando GC-FID (Cromatografía de gases con un detector de ionización de llama), utilizando butilbenceno como patrón interno, después de la extracción de los objetos curados en diclorometano durante 48 horas.
- 10

Tabla 7

	8a	8b	8c	8d	Comp. K	8e	8f	8g	8h	Comp L
Resina	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Synolite 8388-N-1	Synolite 8388-N-1	Synolite 8388-N-1	Synolite 8388-N-1	Synolite 8388-N-1
Disolución de Co (10% de Co)					0,27					0,27
Nuodex Mn-10	0,83	1,48	2,17	1,63		0,79	1,53	2,07	1,55	
acetilacetona	4,99	5,11				5,1	5			
Disolución de K (10% de K)	5	5,01	2,55	5,15		5,1	5,02	2,87	5,05	
4-SH			2,61	1,01				2,58	0,96	
Butanox M50	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
HDT (°C)	54,6	54,5	53,2	56,1	53,5	66,6	68	66	66,4	62
Resistencia a la tracción MPa	60	60	58	65	70	49	43	47	65	63
Módulo elástico MPa	3.755	3.666	4.001	3.968	4.077	3.805	3.585	3.641	3.913	3.645
Alargamiento a la rotura (%)	1,8	1,9	1,7	1,9	2,0	1,4	1,2	1,3	1,9	2,1
Estireno residual (%)	<0,01	<0,01	1,0	0,4	1,2	<0,01	<0,01	1,0	0,3	1,75
Benzaldehído residual (%)	<0,01	<0,01	0,025	0,03	0,07	<0,01	<0,01	0,03	0,02	0,07

Estos resultados indican claramente que se pueden preparar piezas fundidas con propiedades mecánicas comparables o incluso mejores y cantidades de restos de estireno y restos de benzaldehído sorprendentemente muy bajas incluso a veces por debajo del límite de detección. Esto es muy ventajoso en vista de las emisiones más bajas de estos compuestos al medio ambiente.

5 Ejemplos 9a-9c y experimentos comparativos M-N

Se prepararon piezas fundidas de 4 mm como se ha descrito anteriormente, basadas en 500 g de resina como componente A, y curadas según las formulaciones descritas a continuación en las que todas las cantidades están expresadas en gramos. Las piezas fundidas se curaron posteriormente durante 16 horas a 40°C. Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según la norma ISO 527-2. La Temperatura de Distorsión por Calor (HDT) se midió de acuerdo con ISO 75. Los contenidos residuales de estireno y benzaldehído se midieron por cromatografía en fase gaseosa usando GC-FID (Cromatografía en Gas con un Detector de Ionización de Llama), utilizando el butilbenceno como un patrón interno, después de la extracción de los objetos curados en diclorometano durante 48 h.

Tabla 8

	Comp. M	9a	Comp. N	9b	9c
Palatal P 4-01	500,00	500,00			
Syn 8388-N-1			500,00	500,00	500,00
2-Etilhexanoato de cobalto 10% de Co	0,27		0,27		
2-Etilhexanoato de potasio 10% de K		5,00		5,07	3,99
Naftenato de cobre 8% de Cu		1,23		1,02	1,04
N, N-Dietilacetoacetamida		5,00		5,16	4,01
Butanox M50	10	10	10	10	10
HDT (° C)	53,5	56,1	62,0	68,0	68,1
Resistencia a la tracción (Mpa)	70	53	63	48	68
Módulo elástico (Mpa)	4.077	4.007	3.645	3.694	3.868
Alargamiento a la rotura (%)	2,0	1,4	2,1	1,4	2,0
Estireno residual (%)	1,2	< 0.01	1,8	0,1	0,5
Benzaldehído residual (%)	0,1	< 0.01	0,1	< 0.01	< 0.01

Estos resultados indican claramente que se pueden preparar piezas fundidas con propiedades mecánicas comparables y cantidades sorprendentemente muy bajas de restos de estireno y de restos de benzaldehído, es decir, a veces por debajo del límite de detección. Esto es ventajoso en vista de las emisiones más bajas de estos compuestos al medio ambiente.

20 Ejemplo 10 y Experimentos Comparativos O-P

A 100 gramos de Palatal P 4-01 se añadieron cantidades de diferentes bases como se indica en la Tabla a continuación, las cantidades están en gramos. Se midió la reactividad y se hicieron piezas fundidas de 2 y 4 mm. Las piezas fundidas de 2 mm se curaron en un molde abierto con el lado superior en contacto con el aire. Las piezas moldeadas de 4 mm se hicieron entre vidrio de borosilicato endurecido que se separó con un reborde de EPDM en forma de U de 4 mm. Después de 24 horas a 20°C, parte del material fue post-curado.

Tabla 9

	10a	Comp O	Comp P
2-Etilhexanoato de potasio K10%	1,000		
N, N-Dietilacetoacetamida	1	1	
Naftenato de cobre Cu 8%	0,27	0,27	
p-terc-butilcatecol (ppm)	419		
2-etilhexanoato de cobalto (Co 10%)			1,5
Butanox M-50	2	2	2
Tiempo de gelificación (min)	21,2	93,6	6,4
Tiempo de pico (min)	27	123	19,2
Pico exotérmico (°C)	110	90	136
Dureza Barcol pieza fundida de 2 mm después de 7 días parte inferior	32	25	33
Dureza Barcol pieza fundida de 2 mm después de 7 días parte superior	42	35	38
Dureza Barcol pieza fundida de 4 mm postcurado 16 h 40°C (%)	45	42	45
Estireno residual pieza fundida de 4 mm postcurado 16 h 40°C (%)	0,01	0,535	1,2
Benzaldehído residual pieza fundida de 4 mm postcurado 16 h 40°C (%)	<0.001	0,005	0,07

Estos resultados indican que se requiere potasio en combinación con otro metal de transición para un buen curado combinado con bajas cantidades de residuos.

5 Ejemplo 11

A una mezcla de 100 gramos de Palatal P 4-01 y 1 g de dietilacetoacetamida, se añadieron las cantidades de sales (en gramos) que se indican en la tabla. La reactividad se midió y se hicieron piezas fundidas de 2 mm para medir la dureza Barcol, pegajosidad y residuos de estireno y benzaldehído.

Tabla 10

	11a	11b	11c	11d	11e	11f	11g	11h	11i
2-etilhexanoato de potasio (%)	1,03	1,02	1,01						
Acetato de potasio (%)				1,03	1,00	1,01			
Hidróxido de potasio (%)							1,05	1,01	1,00
Acetato de cobre (II) (%)	1,10			1,08			1,06		
Hidróxido de cobre (II) (%)		1,05			1,05			1,06	
Naftenato de cobre (II) (%)			0,25			0,28			0,27
Tiempo de gelificación (min)	8,7	8,7	6,5	8,6	9,8	7,6	7,9	9,3	8,5
Tiempo de pico (min)	12,6	12,7	11,2	12,5	14,1	12,6	11,9	13,6	13,5
Temperatura de pico (°C)	119	123	117	120	124	116	123	123	114
Pegajosidad	Ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Dureza Barcol parte inferior	40	37	37	42	38	40	40	33	50
Dureza Barcol parte superior	30	30	33	36	30	33	32	40	45
Residuo de estireno (%)	0,62	0,75	0,61	0,61	0,68	0,44	0,53	0,5	0,395
Residuo de benzaldehído (%)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

A partir de estos resultados es evidente que se pueden seleccionar diversos tipos de sales de potasio así como diversos tipos de sales de cobre.

Ejemplo 12

- 5 La evaluación de la estabilidad al almacenamiento de las formulaciones de acuerdo con la invención se realizó sobre la base de 100 g de Palatal P 4-01. La estabilidad se sometió a ensayo en un tubo de ensayo en un baño de aceite a 120°C abierto al aire y en un recipiente cerrado de 100 ml en un horno a 80°C. Las cantidades a continuación están en g.

Tabla 11

	12a	12b	Comp. Q	Comp. R
Solución de 2-etilhexanoato de potasio (K 10%)	0,2913	0,9963		
Dietilacetoacetamida (%)	0,3038	0,3250		
Naftenato de cobre (II) (Cu 8%)	0,2675	0,2663		
2-etilhexanoato de cobalto (Co 10%)			0,1525	
Estabilidad a 120°C (min.)	330	305	315	213
Estabilidad a 80°C (días)	8-9	8-9	5	4

- 10 A partir de estos ensayos de estabilidad se puede concluir que en comparación con tanto una resina no acelerada como una resina preacelerada de cobalto, la estabilidad al almacenamiento del nuevo acelerador que contiene potasio es buena a 120°C y sorprendentemente incluso mejor a 80°C. Este resultado también indica que se pueden obtener muy buenas estabilidades de almacenamiento para el almacenamiento a temperatura ambiente.

Ejemplo 13

- 15 A 100 gramos de Palatal P 4-01 se han dosificado los ingredientes del sistema acelerador de dos maneras diferentes: en el ejemplo A, todos los ingredientes se mezclaron a fondo y se dejaron reposar a 20°C durante 1 día antes de que se añadieran a la resina. En el ejemplo B se añadieron los componentes por separado a la resina justo antes de que se midiera la reactividad. Todas las cantidades están en gramos.

Tabla 12

Ejemplo	13A	13B
Disolución de 2-etilhexanoato de potasio (K 10%)	1,0388	1,0390
N, N-Dietilacetoacetamida (%)	1,0225	1,0228
Disolución de naftenato de cobre (II) (Cu 8%)	0,2975	0,2978
Método de dosificación	Premezclamiento	adición por separado
Tiempo de gelificación (min.)	6,0	5,7
Tiempo de pico (min.)	10,4	10,0
Temperatura de pico (°C)	117	117

Estos experimentos demuestran claramente que los componentes del sistema de curado pueden usarse como una disolución de acelerador premezclado que se añade a la resina o se puede dosificar por separado a la resina.

Ejemplo 14

A 100 gramos de Palatal P 4-01 se añadieron 1,0 g de dietilacetaceamida, 1,0 g de disolución de octanoato de K, 0,27 g de disolución de naftenato de Cu y x mg de diversos inhibidores. Después de agitar durante 10 minutos, las mezclas se curaron con 2 g de Butanox M50. Las características de curación resultantes se enumeran a continuación en la tabla.

5

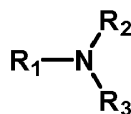
Tabla 13

	Hidroquinona	2-metil-hidroquinona	2-terc-butilhidroquinona	p-terc-butil catecol	Geltijd (min)	Piektijd (min)	R. exotérmica °C
14a	31				15,5	21,3	111
14b		31			14,9	20,5	111
14c			30		15,6	21,0	112
14d				0	5,1	9,3	116,2
14 ^e				2	5,0	9,2	116,9
14f				8	6,3	10,8	116,1
14g				16	8,7	13,5	114,8
14h				32	14,9	20,3	112
14i				64	35,9	42,8	106,6
14j				110	134,8	140,4	94,7

Estos resultados muestran claramente que pueden utilizarse diversos inhibidores en el sistema de acuerdo con la invención. Para ajustar el tiempo de gelificación se puede variar la cantidad, lo que es ventajoso ya que diversas aplicaciones tienen varias ventanas de procesamiento, es decir, requieren diferentes tiempos de gelificación.

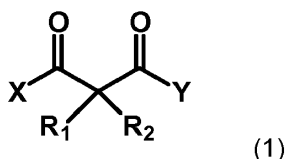
REIVINDICACIONES

1. Composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en la que el primer componente es una composición de resina no acuosa que comprende una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico,
- 5 a. un compuesto de metal de transición seleccionado de un compuesto de cobre, hierro, manganeso o titanio,
b. un compuesto de potasio, y
- la composición de resina contiene menos de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria y menos de 0,01 mmol de vanadio por kg de sistema de resina primaria; y el segundo componente comprende un compuesto peróxido, por lo que el sistema de resina primaria consiste en la resina de poliéster insaturada o la resina de éster vinílico, cualquier aditivo presente en la misma, excepto el peróxido, soluble en la resina y estireno y/u otros disolventes presentes en la misma.
- 10 2. Composición de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de resina contiene estireno.
3. Composición de dos componentes según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la resina es una resina de poliéster insaturada.
- 15 4. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el compuesto de cobre es un carboxilato de cobre o un acetoacetato de cobre.
5. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el compuesto de hierro es un carboxilato de hierro o un acetoacetato de hierro.
- 20 6. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el compuesto de manganeso es un carboxilato de manganeso o un acetoacetato de manganeso.
7. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el compuesto de titanio es un alcóxido de titanio o un carboxilato de titanio.
8. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el compuesto de potasio es un carboxilato de potasio.
- 25 9. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el metal de transición está presente en una cantidad de 0,05 a 50 mmol/kg de sistema de resina primaria, preferiblemente en una cantidad de 1-20 mmol/kg de sistema de resina primaria.
10. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque la composición de resina comprende además una base orgánica con $pK_a \geq 10$, preferiblemente una amina que tiene la siguiente fórmula:
- 30



por lo cual

- 35 R^1 , R^2 y R^3 cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H), alquilo C_1 - C_{20} , arilo, alquilarilo o arilalquilo C_6 - C_{20} , que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, de fósforo o de azufre) y/o sustituyentes.
11. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque la composición de resina comprende además un compuesto 1,3 dioxo de acuerdo con la fórmula (1).



- 40 con lo que: X, Y = H, alquilo C_1 - C_{20} , arilo, alquilarilo, arilalquilo C_6 - C_{20} , parte de una cadena polimérica, OR^3 , NR^3R^4 ; R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 cada uno individualmente puede representar hidrógeno (H), o un grupo alquilo C_1 - C_{20} , grupo arilo, alquilarilo o arilalquilo C_6 - C_{20} , que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes; puede estar presente un anillo entre R^1 y R^2 , R^1 y R^3 , y/o

entre R^2 y R^4 ; R^3 y/o R^4 puede ser parte de una cadena polimérica, puede estar unida a una cadena polimérica o puede contener un grupo polimerizable.

12. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque la composición de resina comprende además un tiol

5 13. Composición de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque el peróxido se selecciona del grupo de hidroperóxidos, peréteres y percetonas, y preferiblemente es peróxido de metiletilcetona.

10 14. Composición de resina no acuosa que comprende una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico, un compuesto de metal de transición seleccionado de un compuesto de cobre, hierro, manganeso o titanio, un compuesto de potasio, y la composición de resina está libre de cobalto y vanadio.

15. Procedimiento para curar radicalmente una composición de resina, caracterizado porque el curado se realiza partiendo de una composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

16. Objetos curados o partes estructurales obtenidos a partir de una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13.