

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 521**

51 Int. Cl.:

C08K 5/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2015 PCT/EP2015/052568**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121178**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2015 E 15703279 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3105286**

54 Título: **Procedimiento para el curado de resina up o ve que contiene met(acrilato)**

30 Prioridad:

11.02.2014 EP 14154599

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

02.07.2018

73 Titular/es:

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

**Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**ZUIJDERDUIN, ALBERT ROLAND;
REIJNDERS, JOHANNES MARTINUS GERARDUS
MARIA;
TER BRAKE, MAAIKE ANNE GERTRUD;
TALMA, AUKE GERARDUS y
STEENSMA, MARIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 674 521 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

Procedimiento para el curado de resina up o ve que contiene met(acrilato)

5 Las resinas de poliéster insaturado (UP) y las resinas de éster de vinilo (VE) se curan convencionalmente mediante un sistema redox, utilizando un peróxido y una sal de metal de transición. El peróxido más frecuentemente utilizado para este tipo de aplicación es el peróxido de metil etil cetona (MEKP). El metal de transición utilizado más frecuentemente es el cobalto, que generalmente se utiliza en forma de su sal 2-etilhexanoato, también denominado octoato de cobalto. Las resinas UP y VE generalmente comprenden un diluyente reactivo, convencionalmente estireno, con el fin de disminuir la viscosidad de la resina no curada y para servir como agente de entrecruzamiento.

10 Han surgido dos problemas ambientales y legislativos con el procedimiento de curado convencional: la legislación requiere la reducción de la cantidad de cobalto en vista de su toxicidad reproductiva y carcinogenicidad esperada y también el estireno puede afrontar medidas legislativas y restricciones de exposición.

Como resultado, existe el deseo de la provisión de sistemas de curado libres de Co y libres de estireno.

15 Los ejemplos de los documentos de la técnica anterior que describen sistemas libres de Co que contienen estireno son los documentos WO 2008/003492, WO 2012/126917 y WO 2011/157673. Los metales utilizados en los sistemas de aceleración según estos documentos, en lugar de Co, incluyen Mn, Cu y Fe.

Un ejemplo de un documento de la técnica anterior que describe un sistema libre de estireno es el documento WO 2010/108939. Los diluyentes reactivos que pueden utilizarse en lugar de estireno son, entre otros, (met)acrilatos.

Desafortunadamente, el curado de tales sistemas de (met)acrilato con el peróxido convencional - peróxido de metil etil cetona - conduce a una muy baja reactividad y/o un curado incompleto.

20 Dichos resultados decepcionantes se obtienen en presencia de todos los metales de transición anteriores, incluido el cobalto.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es mejorar la reactividad y las propiedades mecánicas de las resinas UP y VE diluidas con (met)acrilato.

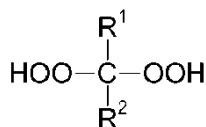
25 Este objetivo se ha alcanzado utilizando un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona y combinaciones de los mismos.

Además, se ha descubierto que en lugar de (met)acrilatos, también se pueden utilizar ácido (met)acrílico y (met)acrilamidas en este procedimiento.

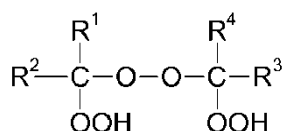
30 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para curar una resina de poliéster insaturado o una resina de éster de vinilo, comprendiendo la resina un diluyente reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas y combinaciones de los mismos, comprendiendo dicho procedimiento la adición a dicha resina de (i) un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona y combinaciones de los mismos y (ii) un compuesto de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn, Fe y Cu, y combinaciones de los mismos. La invención también se refiere a una composición de resina curable mediante radicales que comprende (i) una resina de poliéster insaturado o resina de éster de vinilo, (ii) un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona y combinaciones de los mismos (iii) un compuesto de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn, Fe y Cu, y combinaciones de los mismos, y (iv) un diluyente reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas y combinaciones de los mismos.

40

El peróxido a utilizar en el procedimiento de la presente invención es peróxido de metil isopropil cetona (MIPKP), peróxido de metil isobutil cetona (MIBKP), peróxido de ciclohexanona (CYHP), o una combinación de los mismos. Este peróxido puede tener la fórmula



45 o la fórmula



Estas fórmulas representan el peróxido de metil isopropil cetona cuando R¹ y R⁴ son metilo y R² y R³ son isopropilo. Representan el peróxido de metil isobutil cetona cuando R¹ y R⁴ son metilo y R² y R³ son isobutilo. Representan el peróxido de ciclohexanona cuando R¹ y R² están unidos para formar un anillo de ciclohexano y R³ y R⁴ están unidos para formar un anillo de ciclohexano.

- 5 La primera fórmula refleja un lo que se denomina peróxido de cetona tipo 4 (T4); la segunda fórmula es lo que se denomina un peróxido de cetona de tipo 3 (T3). Ambos tipos están generalmente presentes en las formulaciones de peróxido de cetona, además del peróxido de hidrógeno.

El peróxido de cetona más preferido para su uso en este procedimiento es el peróxido de metil isopropil cetona.

- 10 La cantidad total de peróxido de cetona seleccionada del grupo definido anteriormente que se utiliza preferiblemente en el procedimiento y presente en la composición de resina curable de la presente invención es de 0,03 a 5 partes en peso (pep), más preferiblemente de 0,15 a 2,5, muy preferiblemente de 0,3 -1,2 pep, expresado como partes en peso de peróxido puro por 100 partes en peso de resina reactiva que contiene diluyente.

- 15 Además de los peróxidos de cetona definidos anteriormente, se pueden añadir uno o más peróxidos adicionales a la resina en el procedimiento de acuerdo con la invención. Los ejemplos de tales peróxidos adicionales son peróxido de hidrógeno, peróxido de metil etil cetona, hidroperóxidos, peroxiésteres y peroxicarbonatos.

Los ejemplos de compuestos adecuados de hierro, cobre y manganeso son sales y complejos de estos metales y combinaciones de tales compuestos.

- 20 Los compuestos adecuados de manganeso, cobre y hierro son sus haluros, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos, óxidos, carboxilatos y complejos de estos metales con un ligando. Los ejemplos de carboxilatos adecuados son lactato, 2-etil hexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetyl acetonato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato o naftenato. Los ejemplos de ligandos son piridina y los ligandos donadores de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado y hexadentado descritos en el documento WO 2011/83309.

- 25 Los compuestos de manganeso preferidos son cloruro de manganeso, nitrato, sulfato, lactato, 2-etil hexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de manganeso, y los complejos de Mn de piridina, ligandos basados en porfirina, y de los ligandos donadores de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentados o hexadentados descritos en el documento WO 2011/83309. Se puede utilizar cualquiera de los compuestos Mn (II), Mn (III), Mn (IV) y Mn (VII).

- 30 Los compuestos de cobre preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etil hexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de cobre. Se pueden utilizar tanto compuestos Cu (I) como Cu (II).

- 35 Los compuestos de hierro preferidos son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etil hexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato, acetato de hierro y complejos de hierro de piridina, ligandos basados en porfirina, o los ligandos donadores de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado hexadentado del documento WO 2011/83309. Se pueden utilizar Fe (II) y Fe (III). Más preferiblemente, es un complejo de hierro (II) o hierro (III) de un ligando donador de nitrógeno tridentado o pentadentado de acuerdo con el documento WO 2011/83309.

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

- 40 La cantidad total de metal de transición a utilizar en el procedimiento y las composiciones de acuerdo con la presente invención es preferiblemente 0,5-75 mmoles/kg de resina que contiene diluyente reactivo, más preferiblemente 2-50 mmoles/kg, incluso más preferiblemente 2-25 mmoles/kg, y muy preferiblemente 2-10 mmoles/kg de resina.

- 45 Las resinas UP adecuadas que se van a curar mediante el procedimiento de la presente invención son las denominadas orto-resinas, iso-resinas, iso-npg resinas y resinas de dicitopentadieno (DCPD). Los ejemplos de tales resinas son resinas maleicas, fumáricas, alifáticas, vinílicas y de tipo epoxi, resinas de bisfenol A, resinas tereftálicas y resinas híbridas.

- 50 El término "resina de éster de vinilo" se refiere a una resina producida por la esterificación de una resina epoxi (por ejemplo, un éter diglicídico de bisfenol A) con un ácido monocarboxílico insaturado tal como un metacrilato, diacrilato, dimetacrilato, u oligómeros de los mismos.

La resina de éster de vinilo o poliéster insaturado contiene un diluyente reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas y combinaciones de los mismos. Además de esto, la resina puede contener uno o más diluyentes que no están de acuerdo con este grupo. En ese caso, sin embargo, es deseable mantener la cantidad de estireno por debajo de 2% en peso, basado en el

peso de la resina que contiene el diluyente reactivo. Muy preferiblemente, el estireno está completamente ausente del procedimiento y de la composición de resina curable de la presente invención.

En una realización preferida, todos los diluyentes reactivos utilizados en el procedimiento y la composición curable de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo definido anteriormente.

5 Preferiblemente, el diluyente reactivo de acuerdo con el grupo mencionado anteriormente se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de glicidilo, acrilato de metilo, diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos y combinaciones de los mismos.

10 Incluso más preferiblemente, el diluyente reactivo de acuerdo con el grupo mencionado anteriormente se selecciona del grupo que consiste en diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos específicos de di(met)acrilatos son di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilatos de poli(propilenglicol), di(met)acrilatos de triciclodecano dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol.

20 Un ejemplo de un tri(met)acrilato es tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Un ejemplo de tetra(met)acrilato es tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Los ejemplos de (met)acrilamidas son di(met)acrilamida de 1,2-etanodiamina, di(met)acrilamida de 1,2-propanodiamina, di(met)acrilamida de 1,3-propanodiamina, di(met)acrilamida de 1,5-pentanodiamina, di(met)acrilamida de 1,4-butanodiamina, di(met)acrilamida de 1,3-butanodiamina, di(met)acrilamida de 2,3-butanodiamina, di(met)acrilamida de 1,6-hexanodiamina y di(met)acrilamida de 1,10-decanodiamina.

25 Los diluyentes reactivos más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

30 En esta memoria descriptiva, el término ácido (met)acrílico abarca tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico; el término (met)acrilato abarca tanto el acrilato como el metacrilato; el término (met)acrilamida abarca tanto la acrilamida como la metacrilamida.

35 La cantidad total de diluyente reactivo en la resina es preferiblemente al menos 0,1% en peso, basado en el peso de resina de éster de vinilo o poliéster insaturado que contiene diluyente reactivo, más preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. La cantidad total de diluyente reactivo es preferiblemente no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 40% en peso, y lo más preferiblemente no más de 35% en peso basado en el peso de resina de éster de vinilo o poliéster insaturado que contiene diluyente reactivo.

40 Lo que está ausente preferiblemente del procedimiento y la composición de resina curable de la presente invención es una imina de fórmula $C(R^2)(R^3)=N-R^1$ en donde R^1 se selecciona entre hidrógeno, hidroxilo, alquilo lineal o ramificado que tiene 1-22 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene 3-22 átomos de carbono, arilo que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y aralquilo que tiene 7 a 22 átomos de carbono, cuyos grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, y aralquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos que contienen heteroátomos seleccionados entre S, O, P y/o Si, R^2 se selecciona entre $C(R^6)(R^5)-C(=O)-R^4$, $-C(R^6)(R^5)-C(=S)-R^4$ y $-C(R^6)(R^5)-C(=N)-R^4$, en donde R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan entre hidrógeno, alquilo lineal o ramificado que tiene 1-6 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene 3-12 átomos de carbono, arilo, aralquilo, alcoxi que tienen 1-6 átomos de carbono, y ariloxi, R^3 se selecciona entre alquilo lineal o ramificado que tiene 1-22 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene 3-22 átomos de carbono, arilo que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y aralquilo que tiene 7 a 22 átomos de carbono.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención implica la etapa de poner en contacto el peróxido y el compuesto de metal de transición con la resina UP o VE que contiene diluyente reactivo. Estos materiales se pueden combinar en cualquier orden. En una realización, la resina que contiene el diluyente reactivo puede preacelerarse con el compuesto de metal de transición y el curado se realiza añadiendo el peróxido inmediatamente después, o días, semanas o meses más tarde. También es posible agregar el peróxido y el compuesto de metal de transición (casi) simultáneamente.

55 El peróxido se agrega preferiblemente en forma diluida, es decir, diluido en un flegmatizador. El flegmatizador se selecciona preferiblemente entre ftalatos, alcanoles, cicloalcanoles, alquilenglicoles, monoalquiléteres de alquilenglicol, alcoholes sustituidos con éteres cíclicos, amidas cíclicas, ésteres, cetonas, disolventes aromáticos, disolventes de hidrocarburos halogenados, agua y mezclas de los mismos.

- Otros compuestos que pueden estar presentes durante el procedimiento de la invención son compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos, compuestos que contienen fósforo, 1,3-dicetonas, bases que contienen nitrógeno y agentes reductores. Los ejemplos de 1,3-dicetonas son acetil acetona, benzoil acetona y dibenzoil metano, acetoacetatos tales como acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo y acetato de butilo, y acetoacetamidas tales como acetoacetamida de dietilo, dimetil acetoacetamida, dipropil acetoacetamida y dibutilacetoacetamida.
- Los ejemplos de compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo son sales carboxilato de metal alcalino o alcalinotérreo tales como los 2-etilhexanoatos, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos y naftenatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Un metal alcalino preferido es K.
- Los ejemplos de compuestos que contienen fósforo son compuestos de fósforo con las fórmulas $P(R)_3$ y $P(R)_3=O$, en donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, al menos dos grupos R se seleccionan entre cualquiera de los grupos alquilo o grupos alcoxi. Los ejemplos específicos de compuestos adecuados que contienen fósforo son fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP) y fosfito de dibutilo.
- Los ejemplos de bases que contienen nitrógeno son aminas terciarias como trietilamina, dimetilanimilina, dietilanimilina o N,N-dimetil-p-toludina (DMPT), poliaminas como 1,2- (dimetilamina) etano, aminas secundarias como dietil amina, aminas etoxiladas como trietanol amina, dimetilaminoetanol, dietanol amina o monoetanol amina y aminas aromáticas como piridina, biperidina y 2,2'-biquinolina.
- Los ejemplos de agentes reductores son ácido ascórbico, formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS), azúcares reductores como glucosa y fructosa, ácido oxálico, fosfinas, fosfitos, nitritos orgánicos o inorgánicos, sulfitos orgánicos o inorgánicos, sulfuros orgánicos o inorgánicos, mercaptanos y aldehídos, y mezclas de los mismos. El ácido ascórbico, cuyo término en esta memoria descriptiva incluye ácido L-ascórbico y ácido D-isoascórbico, es el agente reductor preferido.
- Los aditivos opcionales que pueden estar presentes en la composición curable mediante radicales de acuerdo con la invención son cargas, fibras, pigmentos, inhibidores de radicales, retardantes de llama y promotores.
- En una realización preferida, la composición curable mediante radicales comprende una carga y/o una fibra de refuerzo. Los ejemplos de fibras de refuerzo son fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida (por ejemplo, Twaron®) y fibras naturales (por ejemplo, yute, kenaf, cáñamo industrial, lino (lino), ramio, etc.). Las fibras pueden estar en forma de una tela.
- Los ejemplos de cargas son cuarzo, arena, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, tiza, hidróxido de calcio, arcillas, dióxido de titanio y cal.
- Los retardantes de llama incluyen retardantes de llama que contienen halógeno y que contienen fósforo.
- Los ejemplos de inhibidores de radicales incluyen 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'-isopropilidenedifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno, 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-t-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-tetrametilpiperidin-4-ol (TEMPOL), 1-oxil-2, 2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2, 5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosifenil hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y combinaciones de los mismos.
- Cuando la resina UP o VE que contiene diluyente reactivo, el peróxido, el compuesto de metal de transición y cualquier otro ingrediente opcional se han combinado, estos compuestos se mezclan y dispersan. El procedimiento de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura desde -15°C hasta 250°C. Preferiblemente, se lleva a cabo a temperaturas ambiente comúnmente utilizadas en aplicaciones tales como las realizadas a mano, realizadas por pulverización, devanado de filamentos, moldeo por transferencia de resina, recubrimientos (p. ej., recubrimiento de gel "gelcoat" y recubrimientos convencionales), producción de botones, fundición centrífuga, láminas corrugadas o paneles planos, sistemas de revestimiento, fregaderos de cocina a través del vertido de compuestos, etc. Sin embargo, también se puede utilizar en SMC, BMC, técnicas de pultrusión y similares, para las cuales se utilizan temperaturas de hasta 180°C, más preferiblemente hasta 150°C, y lo más preferiblemente hasta 100°C.
- La composición curada puede someterse a un tratamiento de post-curado para optimizar aún más la dureza. Tal tratamiento de post-curado se realiza generalmente a una temperatura en el intervalo de 40-180°C durante 30 minutos a 15 horas.
- Las composiciones curadas encuentran uso en diversas aplicaciones, incluyendo aplicaciones marinas, anclaje químico, techado, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, suelos, palas de molinos de viento, productos

laminados, hormigón de polímero, productos sanitarios, etc.

Ejemplos

Se curó una resina de poliéster insaturado libre de estireno disponible comercialmente que contenía dimetacrilato de butanodiol (BDDMA) como diluyente reactivo con diferentes peróxidos y metales de transición (Co, Cu (I) y Cu (II)).

5 Los peróxidos utilizados fueron peróxido de metil etil cetona, MEKP (Butanox® M-50 de AkzoNobel), peróxido de metil isopropil cetona, MIPKP (Butanox® P-50 de AkzoNobel), peróxido de metil isobutil cetona, MIBKP (Trigonox® HMS de AkzoNobel) y peróxido de ciclohexanona, CYHP (Trigonox® 113 de AkzoNobel) en una concentración de 2 partes en peso por cien partes en peso de resina que contenía diluyente reactivo.

10 Los metales de transición se agregaron en forma de soluciones aceleradoras. El compuesto de cobalto se añadió como Accelerator NL-49P de AkzoNobel; el compuesto de Cu (I) se añadió como Nouryact™ CF13 de AkzoNobel; el compuesto de Cu (II) se añadió como Nouryact™ CF12 de AkzoNobel. Todos los aceleradores se dosificaron a 1 parte en peso de metal por cien partes en peso de resina que contenía diluyente reactivo.

15 Las láminas de producto laminado se prepararon de la siguiente manera: se cubrió una placa de vidrio limpia con una lámina de poliéster. La resina que contenía el diluyente reactivo, el peróxido y la solución del acelerador se mezclaron completamente y se extendieron sobre la superficie de la lámina. Se aplicaron capas alternas de refuerzo de fibra de vidrio y mezcla que contenía resina hasta que se obtuvo un espesor de producto laminado de 4 mm. La composición se cubrió posteriormente con otra lámina de poliéster y se eliminó el aire encerrado utilizando un rodillo. La lámina de poliéster se cubrió posteriormente con una placa de vidrio. Las láminas de producto laminado resultantes se curaron a 20°C.

20 La dureza de la muestra curada se midió después de 24 horas con un medidor de dureza Barcol 934.

El curado de las composiciones también se analizó midiendo la exotermia máxima, el tiempo hasta el máximo y el tiempo de gel. Se insertó un termopar en el medio del producto laminado y se midió la curva de tiempo-temperatura. A partir de la curva se calcularon los siguientes parámetros:

25 Tiempo de gel (GT) = tiempo en minutos transcurrido entre el inicio del experimento y 5,6°C por encima de la temperatura del baño.

Tiempo para la exotermia máxima (TTP) = tiempo transcurrido entre el inicio del experimento y el momento en que se alcanzó la exotermia máxima.

Exotermia Máxima (PE) = la temperatura máxima que se alcanzó.

Tabla 1

Ejemplo	Peróxido, 2 phr	metal, 1 phr	Tiempo de gel (min)	TTP (min)	PE (° C)	Dureza Barcol
1	MIPKP	Cu (I)	40	66	50	48
2	MIPKP	Cu (II)	91	125	31,5	37
3	MIBKP	Cu (I)	122	166	29,3	43
4	CYHP	Cu (I)	129	151	57,4	44
5	CYHP	Cu (II)	134	159	48,0	37
6 (comp)	MIPKP	Co	> 360	> 360	25,2	26
7 (comp)	MEKP	Cu (I)	173	212	29,2	45
8 (comp)	MEKP	Cu (II)	182	219	28,9	30
9 (comp)	MEKP	Co	> 360	> 360	24,6	35

30

Se puede observar que las combinaciones de peróxido-metal en los experimentos 1-5 funcionan mucho mejor en términos de reactividad que la combinación de Co/MEKP convencional y otras combinaciones con Co o MEKP.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para curar una resina de poliéster insaturado o resina de éster de vinilo, comprendiendo la resina un diluyente reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas y combinaciones de los mismos, comprendiendo dicho procedimiento la adición a dicha resina de (i) un peróxido de cetona seleccionado del grupo que consiste en peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona y combinaciones de los mismos, y (ii) un compuesto de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn, Fe, y Cu, y combinaciones de los mismos.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el peróxido de cetona es peróxido de metil isopropil cetona.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el peróxido de cetona es peróxido de metil isobutil cetona.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el peróxido de cetona es peróxido de ciclohexanona.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el metal de transición es Cu.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos y combinaciones de los mismos.
- 20 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de metilo, diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos y combinaciones de los mismos.
- 25 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos y combinaciones de los mismos.
- 30 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilatos de poli(propilenglicol), di(met)acrilato de triciclodecano dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, (met)acrilato de glicidilo y combinaciones de los mismos.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos
- 40 11. Una composición de resina curable mediante radicales que comprende (i) una resina de poliéster insaturado o resina de éster vinílico, (ii) un peróxido de cetona seleccionado del grupo que consiste en peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona y combinaciones de los mismos, (iii) un compuesto de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn, Fe y Cu, y combinaciones de los mismos, y (iv) un diluyente reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas y combinaciones de los mismos.
- 45 12. Una composición de resina curable mediante radicales de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo, diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos y combinaciones de los mismos.
- 50 13. Una composición de resina curable mediante radicales de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos y combinaciones de los mismos.
14. Una composición de resina curable mediante radicales de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol,

5 di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilatos de poli(propilenglicol), di(met)acrilato de triclodecano dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, y combinaciones de los mismos

15. Una composición de resina curable mediante radicales de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el diluyente reactivo se selecciona del grupo que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

10