

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 210**

51 Int. Cl.:

C08K 5/55 (2006.01)

C08K 5/56 (2006.01)

C07F 5/04 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2012 PCT/US2012/043459**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12177823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2012 E 12802750 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2723810**

54 Título: **Iniciadores de polimerización de metaloésteres de benzopinacol**

30 Prioridad:

22.06.2011 US 201161499933 P

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

17.07.2018

73 Titular/es:

**ELANTAS PDG, INC. (100.0%)
5200 N. Second Street
St. Louis, Missouri 63147, US**

72 Inventor/es:

**MURRAY, THOMAS JAMES y
VINES, DAVID L.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 676 210 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

Iniciadores de polimerización de metaloésteres de benzopinacol

5

CAMPO TÉCNICO

La presente descripción se refiere a iniciadores de polimerización para polímeros insaturados. La presente descripción se refiere más particularmente a iniciadores que están basados en metaloésteres de benzopinacol que se pueden usar en el curado de polímeros insaturados y/o monómeros insaturados.

10

ANTECEDENTES

Gran parte del trabajo en sistemas de poliéster insaturado de bajo VOC se ha centrado en el uso de ceras como medio para reducir las emisiones. Durante el curado de la resina polimérica, las ceras, que inicialmente se disuelven o dispersan en la resina, forman una película delgada sobre la superficie del artículo fabricado. La película actúa como una barrera física que evita que el estireno (o el monómero) se evapore de la superficie de la parte de curado. Esto reduce las emisiones de estireno. Lamentablemente, esta película cerosa disminuye sustancialmente la adhesión interlaminar, reduciendo la resistencia de los artículos moldeados fabricados que usan una construcción multilaminada.

15

20

Una alternativa al uso de la cera, es reducir el peso molecular de los poliésteres insaturados. El poliéster de menor peso molecular requiere el uso de menos estireno (monómero) para mantener una viscosidad de trabajo apropiada. Este enfoque se ve afectado por reacciones secundarias y propiedades físicas reducidas. Es deseable mantener las propiedades físicas del sistema a la vez que se usan sistemas de resina convencionales que contienen monómeros tales como estireno, viniltolueno, acrilatos o ftalato de dialilo.

25

El benzopinacol se conoce desde hace tiempo como un iniciador de polimerización por radicales adecuado. Sin embargo, las propiedades de reactividad y producto final no han sido suficientes para superar el gasto adicional de preparación en comparación con los iniciadores por radicales basados en peróxido. Para mejorar la reactividad y la solubilidad, las sales de potasio/sodio de benzopinacol se han hecho reaccionar con di, tri y tetraclorosilanos o materiales de poliorganosilano/siloxano. Estos productos han tenido un éxito comercial limitado, sin embargo, nunca se ha demostrado que reduzcan las emisiones de COV.

30

Se conocen éteres de sililo de benzopinacol para su uso como iniciadores de radicales libres. No se examinó ninguna evaluación de las emisiones de COV o vida útil catalizada.

35

Se conoce un iniciador de benzopinacol derivado de poliuretano y se ha indicado que se comporta como un catalizador "vivo". No se ha indicado la vida útil o la reducción de la emisión de VOC de los polímeros resultantes. Los isocianatos monofuncionales, tal como el fenilisocianato, también se han usado para derivatizar benzopinacol. También se descubrió que estos iniciadores son catalizadores "vivos".

40

Los derivados de bromoacetilo de benzopinacol son conocidos como iniciadores ignífugos para la polimerización de sistemas de poliéster insaturado (UPE). Además, se han citado los fósforo y silil éteres de benzopinacol como iniciadores ignífugos para sistemas de UPE.

45

Se ha demostrado la síntesis de ésteres espirocíclicos de ácido bórico, que incluye el benzopinacol. Sin embargo, no se ha examinado el uso de estos complejos para iniciar la polimerización de resinas de poliéster insaturado (UPE) que contienen monómeros y/o las emisiones reducidas de VOC de las resinas de UPE resultantes y la vida útil catalizada.

50

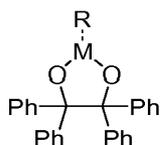
Se ha demostrado la síntesis de complejos de borato quirales que incluyen el uso de benzopinacol como ligando. Sin embargo, no se ha dilucidado el uso de estos complejos para iniciar la polimerización de resinas de poliéster insaturado (UPE) que contienen monómeros reactivos y/o las emisiones reducidas de VOC de las resinas de UPE resultantes y la vida útil catalizada. Las reacciones de benzopinacol con alquilo de metal del grupo 13 son descritas por Ziemkowska *et al.* en Polyhedron 26 (2007), 1436-1444.

55

COMPENDIO

Se proporciona un iniciador de polimerización que comprende un metaloéster de benzopinacol o un metaloéster de un benzopinacol sustituido. De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el metaloéster de benzopinacol comprende la siguiente fórmula general y sus isómeros estructurales:

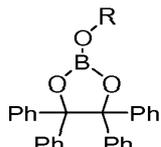
60



en donde M es Ni; y
en donde R comprende un resto orgánico.

5

De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el metaloéster de benzopinacol puede comprender un boroéster de benzopinacol que comprende la siguiente fórmula y sus isómeros estructurales:

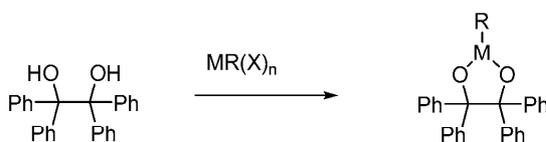


10

en donde R comprende un resto orgánico.

Adicionalmente se proporciona un procedimiento para preparar un iniciador de polimerización que comprende metaloéster de benzopinacol, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar benzopinacol o un derivado de benzopinacol con un metal que tiene ligandos volátiles, un alcohol y, opcionalmente, un disolvente inerte. De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el procedimiento para preparar el metaloéster de benzopinacol comprende el siguiente esquema de reacción general:

15

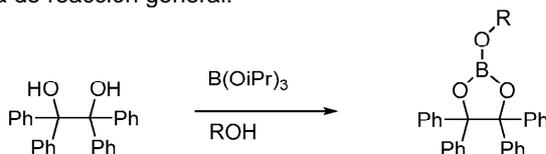


20

en donde M comprende un metal;
en donde R comprende un resto orgánico; y
en donde X comprende un grupo saliente.

25

De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el procedimiento para preparar el metaloéster de benzopinacol comprende el siguiente esquema de reacción general:



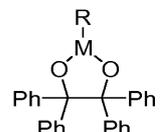
30

en donde R comprende un resto orgánico.

Además se proporciona un procedimiento de polimerización que comprende añadir un iniciador de polimerización que comprende un boroéster de benzopinacol o un boroéster de un derivado de benzopinacol al monómero reactivo y polimerizar dicho monómero reactivo. De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el metaloéster de benzopinacol comprende la siguiente fórmula general y sus isómeros estructurales:

35

40



en donde M comprende un metal; y
en donde R comprende un resto orgánico.

45

DESCRIPCIÓN DETALLADA

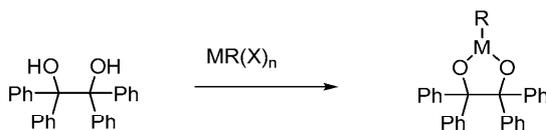
Se describe un iniciador de polimerización que presenta emisiones reducidas de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en comparación con sistemas de resina de poliéster insaturado que contienen iniciadores tradicionales tal como los peróxidos. También se describe un procedimiento para preparar resinas de poliéster insaturado (UPE) que contienen monómeros reactivos, tales como, sin limitación, estireno (típicamente 30-40% en peso basado en el peso total combinado de la resina y el estireno), vinil tolueno (VT), o varios acrilatos. El uso del presente iniciador de polimerización mejora la vida útil catalizada y las propiedades físicas y eléctricas de curado de los materiales de UPE en comparación con la vida útil insuficiente para la resina preparada usando iniciadores de peróxido tal como el peróxido de t-butilbenzoílo (TBP).

Para lograr bajas emisiones de VOC, el procedimiento utiliza un metaloéster de benzopinacol o un derivado de benzopinacol, tal como un boroéster de benzopinacol o un derivado de benzopinacol, como el iniciador de resinas de UPE que contienen estireno u otros monómeros volátiles. Los metaloésteres de benzopinacol o metaloésteres de derivados de benzopinacol están representados por las diversas fórmulas químicas establecidas en esta descripción y sus respectivos isómeros estructurales. Por lo tanto, los iniciadores de polimerización pueden comprender una mezcla de una determinada fórmula química y uno o más de sus isómeros estructurales. Los iniciadores de polimerización por radicales utilizados en el procedimiento reducen las emisiones de COV cuando las resinas se curan formando artículos comerciales usando técnicas (moldeo) de curado abierto.

Los boroésteres de benzopinacol se pueden preparar haciendo reaccionar benzopinacol con trialquilborato y otro alcohol funcional de alto punto de ebullición según lo indicado por Huskens. El trialquilborato se puede disolver en un disolvente inerte. De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el trialquilborato puede comprender tri(isopropil) borato, tri(n-butil)borato, tri(t-butil)borato, boratrano, alilóxido de boro, tri(etoxi)borato, tri(propil)borato, tri(metoxietoxi)borato y tri(metil)borato. El tri(isopropil)borato (1 mol) se puede disolver en un disolvente inerte, tal como tolueno. No hay ninguna limitación sobre el tipo de disolvente o combinaciones de disolventes que se pueden usar en el procedimiento para preparar el boroéster de benzopinacol y se pueden usar otros disolventes siempre que no sean reactivos. Se agrega benzopinacol (1 mol) y otro alcohol mono, di o trifuncional (ROH, 0-1 mol) al trialquilborato disuelto. La mezcla se somete a destilación al vacío (evaporador rotatorio) para eliminar el disolvente a presión reducida. El procedimiento se continúa hasta que se elimine todo el disolvente y el alcohol isopropílico.

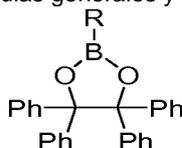
De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, uno o más de los anillos de fenilo en la molécula de benzopinacol pueden estar sustituidos. Por ejemplo, y sin limitación, uno o más de los anillos de fenilo en la molécula de benzopinacol pueden incluir sustituciones de alquilo, arilo, alcoxi, o halógeno que proporcionan derivados de benzopinacol que funcionan como iniciadores de radicales libres para la polimerización de resinas de poliéster insaturadas con monómeros reactivos tales como estireno o acrilatos. El resto orgánico R para todas las realizaciones descritas del metaloéster de benzopinacol se puede seleccionar de los grupos alquilo, alcoxi, arilo y tioéter.

El procedimiento ilustrativo descrito anteriormente para preparar metaloéster de benzopinacol se muestra en el Esquema 1 a continuación:

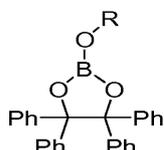


en donde M comprende un metal;
 en donde R comprende un resto orgánico;
 en donde X comprende un grupo saliente; y
 en donde n comprende 1 a 3.

De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, los iniciadores de polimerización de boroéster de benzopinacol pueden ser representados por las siguientes fórmulas generales y respectivos isómeros estructurales:



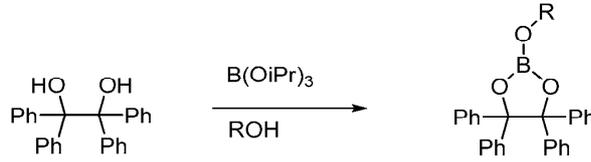
y



en donde R comprende un resto orgánico en las dos fórmulas generales anteriores.

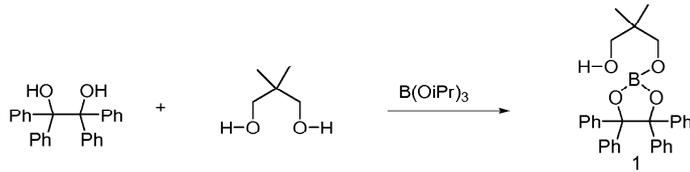
Un procedimiento ilustrativo para preparar boroéster de benzopinacol se muestra en el Esquema 2 a continuación:

5

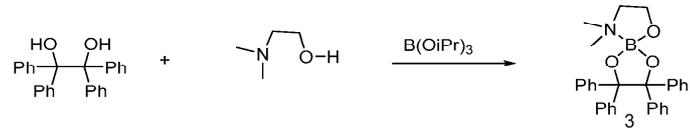
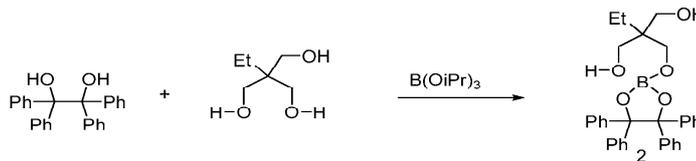


Los procedimientos para preparar diversas realizaciones ilustrativas de los iniciadores de polimerización de boroéster de benzopinacol se muestran en los siguientes esquemas de reacción:

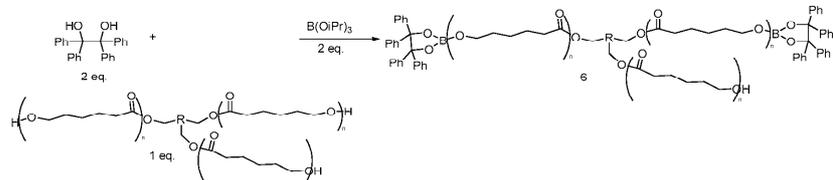
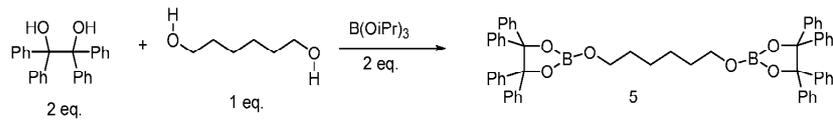
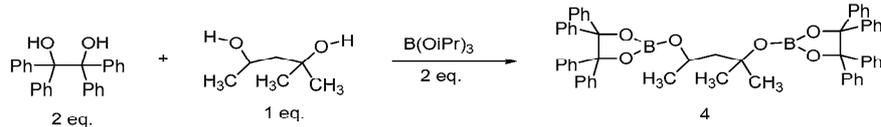
10



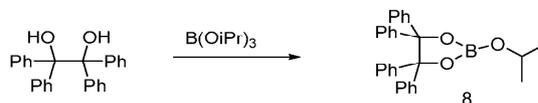
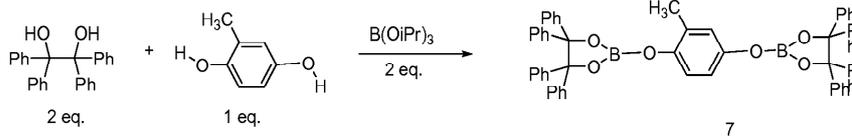
15

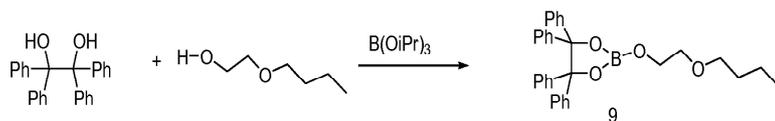


20

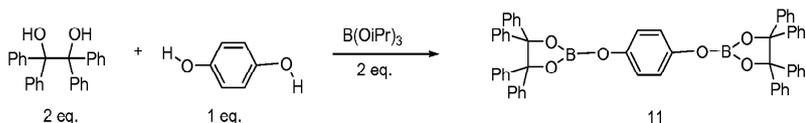
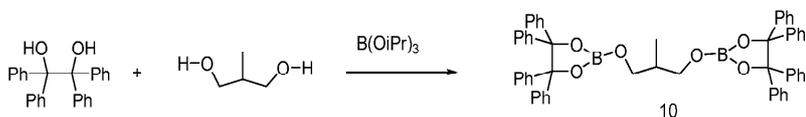


25

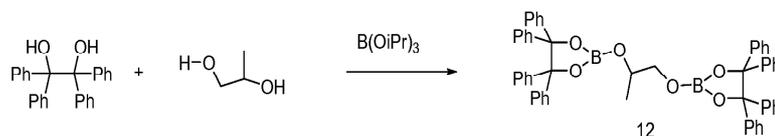




5

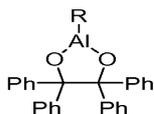


10



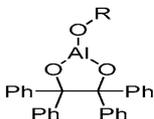
De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, los iniciadores de polimerización de éster de aluminio de benzopinacol se pueden representar mediante las siguientes fórmulas generales y sus respectivos isómeros estructurales:

15



y

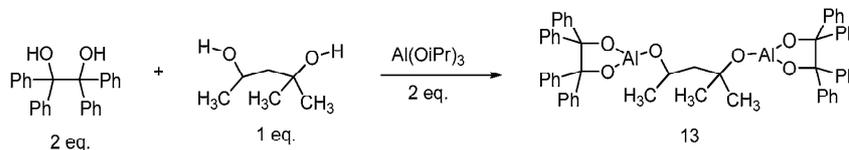
20



en donde R comprende un resto orgánico en las dos fórmulas generales anteriores.

25

Un procedimiento para preparar una realización ilustrativa del iniciador de polimerización de metaloéster de benzopinacol se muestra en el siguiente esquema de reacción:



30

De acuerdo con una realización ilustrativa adicional, el boroéster de benzopinacol se puede preparar a partir de la reacción de ácido bórico en combinación con benzopinacol y otro alcohol mono, di o trifuncional. Este procedimiento ilustrativo se puede realizar en un disolvente inerte o una combinación de disolventes inertes con la eliminación del disolvente y el agua.

35

Es bien conocido cómo se pueden sintetizar resinas de poliéster insaturadas. El progreso de la reacción puede seguirse midiendo el valor de ácido de la mezcla. Los glicoles se agregan junto con diácidos insaturados que incluyen anhídrido maleico y la mezcla se calienta a 180-220° C (355-430°F) con alguna forma de mezclado tal como agitación. El dicitropentadieno también se puede agregar con craqueo (química de Diels-Alder) o bajo condiciones de hidrólisis para agregar al polímero. Los componentes volátiles se eliminan, preferiblemente por destilación y se monitorean el valor de ácido (ASTM D1639-90) y la viscosidad (ASTM D1545-89) de la mezcla hasta que se alcanza el punto final deseado. Además, la reacción con los glicoles se puede llevar a cabo en presencia de aceites que contienen insaturación etilénica tal como el aceite de soja. La mezcla de reacción se enfría y se agrega

40

monómero para dar las resinas UPE deseadas. Se pueden agregar inhibidores al monómero para extender la estabilidad de almacenamiento de la resina.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados y anhídridos correspondientes útiles en el presente procedimiento incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y anhídrido maleico. Además, se pueden agregar otros ácidos, anhídridos o ésteres de los ácidos para modificar la composición química. Los ejemplos no limitativos de tales ácidos y anhídridos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnádico, anhídrido hexahidroftálico, tereftalato de dimetilo y similares. El ácido maleico y el anhídrido maleico se usan en realizaciones ilustrativas.

Se puede usar una amplia variedad de polioles en el procedimiento de preparación del iniciador de boroéster de benzopinacol. Los polioles adecuados incluyen dioles comunes tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, éteres de glicol tales como dietilenglicol y dipropilenglicol, y polioxialquilenglicoles como polioxietilenglicol y polioxipropilenglicol. También se pueden usar trioles y polioles funcionales superiores tales como glicerol, trimetilolpropano y aductos oxalquilados de los mismos. Preferiblemente, los polioles son alifáticos o alicíclicos y opcionalmente contienen enlaces C -- O -- C.

Los ejemplos de aceites que contienen insaturación incluyen aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de linaza, aceite de cártamo, aceite de oliva, aceite de algodón, aceite de colza, aceite de soja y aceite de tung, y mezclas de los mismos. Además, los ácidos grasos se podrían usar en combinación con o en lugar del aceite. Un ejemplo sería el ácido ricinoleico en lugar de aceite de ricino. También se pueden usar aceites modificados tal como el aceite de soja epoxidado.

En el procedimiento de la invención se pueden usar otros materiales comúnmente usados en la síntesis de resinas de poliéster insaturadas, tales como disolventes, catalizador de isomerización y/o condensación, promotores, etc. Los ejemplos de disolventes son los comúnmente conocidos en la técnica e incluyen, pero sin limitación, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y mezclas de disolventes. Los inhibidores comúnmente usados incluyen hidroquinona, p-benzoquinona, di-t-butilhidroquinona, t-butilcatecol, fenotiazina y similares. Los catalizadores utilizados para provocar la reacción de condensación incluyen ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, sales de cinc (por ejemplo, acetato), compuestos de organoestaño (óxido de dibutilestaño) y otros materiales conocidos por los expertos en la técnica. Los catalizadores de isomerización incluyen aminas orgánicas tales como morfolina y piperidina.

Las resinas de UPE disponibles comercialmente usadas en esta invención incluyen Pedigree® 600 Styrene, Pedigree® 600 VT y Pedigree® 70 VT. Todas fueron no catalizadas pero se pueden curar con iniciadores de peróxido convencionales tales como TBP o peróxido de dicumilo. La presente descripción no se limita a resinas de UPE usadas en materiales aislantes eléctricos, sino que también se podría usar en materiales de moldeo y cualquier otro sistema de resina que use resinas de UPE con monómeros reactivos tal como estireno.

En general, el procedimiento se puede llevar a cabo mezclando el iniciador en la resina por medio de una cuchilla de dispersión de alto cizallamiento o disolución con tiempo y temperatura. Algunos derivados son más solubles que otros y requieren menos energía para dispersar el material en la resina UPE, mientras que otros requieren más fuerza para lograr una dispersión estable. El iniciador también se puede disolver/dispersar previamente en otro líquido antes de agregarlo a la disolución de resina de UPE. El iniciador se puede agregar al material de resina de UPE en concentraciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%. De acuerdo con realizaciones alternativas, el nivel de carga de resina es de aproximadamente 1 a aproximadamente 2% con respecto al material de resina de UPE.

Los siguientes ejemplos se exponen para describir con más detalle los métodos de sintetización de diversas realizaciones ilustrativas del iniciador de boroéster de benzopinacol y para ilustrar ejemplos de métodos de preparación y uso del iniciador. Los siguientes ejemplos no se deben de interpretar en modo alguno como limitativos del iniciador, de los métodos para preparar el iniciador o del método para usar el iniciador en reacciones de polimerización.

SÍNTESIS DEL INICIADOR DE BOROÉSTER

Síntesis del iniciador de boroéster 1: se disolvieron borato de triisopropilo, 0,106 moles (20 gramos), benzopinacol, 0,106 moles (38,8 gramos) y neopentilglicol, 0,106 moles (11,02 gramos) en 1.000 gramos de acetato de etilo y se mezclaron durante aproximadamente dos horas a temperatura ambiente. El acetato de etilo y el isopropanol evolucionado se retiraron mediante evaporación rotativa a 50° C hasta que la mezcla se redujo a una pasta. Se añadieron 1.000 gramos de tolueno y se repitió el procedimiento de evaporación rotativa. Se añadieron otros 1.000 gramos de tolueno y se repitió de nuevo el procedimiento de evaporación rotativa. El resultado de la reacción de síntesis fue un sólido ceroso blanco. Este sólido ceroso blanco se extendió en una bandeja y se secó a aproximadamente 40° C. El material resultante se trituró hasta obtener un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 2: el iniciador de boroéster 2 se preparó mediante la misma reacción de síntesis que se ha expuesto anteriormente para la síntesis del iniciador de boroéster 1, excepto que el neopentilglicol se reemplazó por 0,106 moles (14,2 gramos) de trimetilolpropano. Los reactantes se disolvieron en 1.000 gramos de tolueno y 755 gramos de acetato de etilo. El resultado fue un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 3: el iniciador de boroéster 3 se preparó mediante la misma reacción de síntesis que se ha expuesto anteriormente para la síntesis del iniciador de boroéster 1, excepto que el neopentilglicol se reemplazó por 0,106 moles (9,43 gramos) de dimetiletanolamina. Los reactantes se disolvieron en 1.000 gramos de tolueno. El resultado fue un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 4: el iniciador de boroéster 4 se preparó mediante la misma reacción de síntesis que se ha expuesto anteriormente para la síntesis del iniciador de boroéster 1, excepto que el neopentilglicol se reemplazó por 0,053 moles (6,25 gramos) de hexilenglicol. Los reactantes se disolvieron en tolueno. El resultado fue un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 5: el iniciador de boroéster 5 se preparó mediante la misma reacción de síntesis que se ha expuesto anteriormente para la síntesis del iniciador de boroéster 1, excepto que el neopentilglicol se reemplazó por 0,053 moles (6,25 gramos) de 1,6-hexanodiol. Los reactantes se disolvieron en 500 g de tolueno y 500 gramos de acetato de etilo. El resultado fue una pasta blanca y espesa.

Síntesis del iniciador de boroéster 6: el iniciador de boroéster 6 se preparó mediante la misma reacción de síntesis que se ha expuesto anteriormente para la síntesis del iniciador de boroéster 1, excepto que el neopentilglicol se reemplazó por 0,053 moles (28,6 gramos) de CAPA 3050, un triol de caprolactona disponible comercialmente en Perstorp UK Limited, (Warrington, Cheshire, Reino Unido). Los reactantes se disolvieron en 500 gramos de tolueno y 500 gramos de acetato de etilo. Después de la evaporación rotatoria, el resultado fue un material gomoso blanco. Éste se disolvió en acetato de etilo y tolueno y se sometió a evaporación rotatoria, y a continuación se repitió con tolueno y luego con acetato de etilo y se secó a 40° C. El resultado fue un material blanco viscoso casi similar a una pasta.

Síntesis del iniciador de boroéster 7: se disolvieron borato de triisopropilo, 0,0107 moles (2,01 gramos), benzopinacol, 0,0107 moles (3,9 gramos) y toluhidroquinona, 0,0054 moles (0,67 gramos) en acetato de etilo y tolueno. Esta mezcla de reacción se sometió a evaporación rotatoria a 50° C hasta que la mezcla se redujo a una pasta, se mezcló con aproximadamente 35 gramos de tolueno y se sometió al procedimiento de evaporación rotatoria dos veces más, luego se secó a 40° C. El resultado fue una pasta blanca y espesa.

Síntesis del iniciador de boroéster 8: se disolvieron borato de triisopropilo, 0,053 moles (9,97 gramos) y benzopinacol, 0,053 moles (19,4 gramos) en tolueno y acetato de etilo a temperatura ambiente y se evaporaron mediante evaporación rotatoria a 50° C. La mezcla rotavaporizada se mezcló a continuación con tolueno y se sometió al procedimiento de evaporación rotatoria dos veces más, luego se secó a 40° C. El resultado fue una pasta blanca y espesa.

Síntesis del iniciador de boroéster 9: se preparó el iniciador de boroéster 9 mediante el mismo método de síntesis que el iniciador de boroéster 7, excepto que la toluhidroquinona se reemplazó por 0,0107 moles (1,26 gramos) de éter monobutílico de etilenglicol. El resultado fue un material sólido blanco que se trituroó hasta obtener un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 10: se preparó el iniciador de boroéster 10 mediante el mismo método de síntesis que el iniciador de boroéster 7 excepto que la toluhidroquinona se reemplazó por 0,0054 moles (0,59 gramos) de 2-metil-1,3-propanodiol. El resultado fue un material sólido blanco que se trituroó hasta obtener un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 11: se preparó el iniciador de boroéster 11 mediante el mismo método de síntesis que el iniciador de boroéster 7, excepto que la toluhidroquinona se reemplazó por 0,0054 moles (0,59 gramos) de hidroquinona. El resultado fue un material sólido blanco que se trituroó hasta obtener un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de boroéster 12: se disolvieron 0,053 moles (19,4 gramos) de benzopinacol, 0,053 moles (9,96 gramos) de borato de triisopropilo y 0,0265 moles (2,01 gramos) de propilenglicol en 250 gramos de tolueno y 250 gramos de acetato de etilo. Se eliminaron tolueno, acetato de etilo y alcohol isopropílico mediante evaporación rotatoria a 50° C hasta que la mezcla se redujo a una pasta. La mezcla rotavaporizada se mezcló con aproximadamente 500 gramos de tolueno y se sometió de nuevo al procedimiento de evaporación rotatoria. La mezcla rotavaporizada se mezcló de nuevo con aproximadamente 500 gramos de tolueno y se sometió nuevamente al procedimiento de evaporación rotatoria. La pasta resultante se secó a 40° C hasta obtener un material sólido blanco, que se trituroó hasta obtener un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de metaloéster 13: se mezclaron 0,053 moles (19,4 gramos) de benzopinacol, 0,053 moles (10,81 gramos) de isopropóxido de aluminio, y 0,0265 moles (3,127 gramos) de hexilenglicol con 762 gramos de tolueno y se calentaron a aproximadamente 48° C. La mezcla resultante se sometió a evaporación rotatoria a 50° C

hasta obtener una pasta. La pasta se mezcló con aproximadamente 500 gramos de tolueno y se sometió de nuevo al procedimiento de evaporación rotatoria. La pasta resultante se mezcló de nuevo con aproximadamente 500 gramos de tolueno y se sometió nuevamente al procedimiento de evaporación rotatoria. La pasta resultante se secó a 40° C y se trituró hasta obtener un polvo blanco fino.

Síntesis del iniciador de metaloéster 14: se mezclaron 0,053 moles (19,4 gramos) de benzopinacol, 0,053 moles (13,62 gramos) de acetilacetato de níquel, y 0,0265 moles (3,127 gramos) de hexilenglicol con 1.570 gramos de tolueno, 466 gramos de acetato de etilo, y 50 gramos de xileno y se calentaron a aproximadamente 43° C. La mezcla se sometió a evaporación rotatoria hasta obtener una pasta y se mezcló con aproximadamente 400 gramos de tolueno y 100 gramos de xileno y se sometió nuevamente al procedimiento de evaporación rotatoria. Esto se repitió una vez más. La pasta verde resultante se secó a 40° C y se trituró hasta obtener un polvo verde fino.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 1

Se mezcló el iniciador de boroéster 1 (1 por ciento en peso) en Pedigree® 600 Styrene con una cuchilla de Cowles hasta que se obtuvo una dispersión. La dispersión presentó una viscosidad de aproximadamente 327 cps (1 cps = 0,001 Pa-s) a 25° C, medida por viscosimetría Brookfield. Se obtuvo un tiempo de gelificación de 5,6 minutos a 125° C y de 21 minutos a 100° C mediante un medidor de tiempo de gelificación de Sunshine Instruments. El análisis térmico mostró una temperatura de inicio de la polimerización de 128° C mediante DSC modulada.

El cable magnético (MW35) se dispuso en bobinas helicoidales apretadas, se sumergió en la disolución de resina y se curó en un horno durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 150° C. La resistencia de unión de la resina al cable magnético se midió en un equipo Instron usando el método de rotura de 3 puntos a 25° C de acuerdo con ASTM D2519. Se observó una excelente resistencia de unión de 34 lbs (1 lbs = 0,453 kg).

Una muestra de 20 g de la resina catalizada se curó en un horno a aproximadamente 150° C durante aproximadamente una hora. La pérdida de peso fue de 2,5% en el curado (% de pérdida de peso = $100 - 100 \times ((\text{peso de la muestra después del curado} - \text{peso del plato}) / \text{peso del material agregado al plato antes del curado})$). Una medida del curado es la dureza de la muestra medida por el método Barber-Colman. Un valor de 87 por este método confirmó un buen curado de la resina. El análisis termogravimétrico también confirmó un buen curado de la resina registrando una temperatura de 333° C para una pérdida de peso del 10%. El envejecimiento acelerado de la resina a 50° C duró 38 días antes de la gelificación, demostrando así una buena vida útil.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 2

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 2 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el iniciador de boroéster 2 en comparación con las muestras de control.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 3

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 3 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación. Se observó buena reactividad, baja pérdida de peso durante el curado y vida útil prolongada con el iniciador de boroéster 3 en comparación con los materiales de control.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN COMPARATIVO 1

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló t-butilbenzoylperóxido (TBP) al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación. La pérdida de peso en el curado (13%) fue considerablemente más alta que con los iniciadores de boroéster benzopinacol. Sin estar limitados a ninguna teoría en particular, estos resultados implicarían que este sistema emitiría cantidades mucho mayores de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en comparación con los sistemas basados en los presentes iniciadores de boroéster de benzopinacol. El envejecimiento acelerado (3 días) también fue considerablemente peor que con los materiales iniciadores de boroéster de benzopinacol.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN COMPARATIVO 2

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló benzopinacol siliil éter, como se preparó en la patente de EE. UU. 4.145.507, al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación. La pérdida de peso en el curado (13%) fue considerablemente más alta que con los iniciadores de boroéster de benzopinacol. Sin estar limitados a ninguna teoría particular, estos resultados implicarían que este sistema emitiría cantidades mucho mayores de COV en comparación con los materiales catalizados con boroéster. El envejecimiento acelerado (3-5 días) también fue considerablemente peor que con los materiales iniciadores de boroéster de benzopinacol.

Tabla 1

Iniciador de boroéster	1	2	3	TBP (Comparativo 1)	BP siliéter (Comparativo 2)
Cantidad	1%	1%	1%	1%	1%
Viscosidad	327	345	360	300	310
Tiempo de gelificación a 125° C mediante medidor Sunshine	5,6	6,1	12,6	6,2	3
Tiempo de gelificación a 100° C mediante medidor Sunshine	21	20,4	73,4	23,8	4,3
DSC inicios ° C	128	129	145	121	111
Pico máx. ° C	140	141	155	130	124
Julios/gramo	325	326	360	360	338
Resistencia de unión @ 25° C bobinas helicoidales 2 h, 150° C	34	38	28	36	26
Dureza Barber Colman	87	86	88	88	87
% de pérdida de peso, disco 20 g, 1 h, 150° C	2,5%	4%	3,1%	13,1%	12,5%
TGA 10% pérdida de peso, ° C	333	321	325	322	329
Estabilidad a 50° C, tubo	38 días	29 días	51 días	3 días	3-5 días

Estos resultados expuestos en los ejemplos de polimerización 1-3 muestran que los alcoholes mono, di y trifuncionales en combinación con benzopinacol y trialquilborato proporcionan un iniciador de polimerización eficaz para monómeros insaturados. Estos ejemplos muestran además que el uso del iniciador de boroéster de benzopinacol emite compuestos orgánicos mucho menos volátiles en comparación con los iniciadores tradicionales que usan formulaciones estándar de resina/monómero. Se observaron propiedades físicas equivalentes a la vez que se incrementó la vida útil catalizada como lo demuestran los resultados del envejecimiento acelerado.

Para demostrar adicionalmente la reducción de VOC usando los presentes iniciadores de boroéster de benzopinacol, se aplicó el método ASTM D-6053 sobre los iniciadores anteriormente usados en los ejemplos de polimerización comparativo 1 y 2, y en los ejemplos de polimerización 1-3. Los resultados se recogen en la Tabla a continuación. Se examinaron los métodos de 2 gramos y 10 gramos. Se observó una reducción del 20-60% de VOC usando los iniciadores de boroéster en comparación con los materiales de control.

Tabla 2

VOC ASTM D-6053	Iniciador	2 gramos	10 gramos
Ejemplo comparativo 1	1% TBP	2,34 lbs/gal	1,47 lbs/gal
Ejemplo comparativo 2	1% BP Siliéter	2,03 lbs/gal	1,45 lbs/gal
Ejemplo 1	1% Boroéster 1	1,80 lbs/gal	0,63 lbs/gal
Ejemplo 2	1% Boroéster 2	1,75 lbs/gal	0,61 lbs/gal
Ejemplo 3	1% Boroéster 3	1,90 lbs/gal	0,63 lbs/gal

(1 lbs = 0,453 kg y 1 gal = 0,003 m3)

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 4

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 3 al 1% en Pedigree® 70 VT. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación. Se observó una excelente reactividad, baja pérdida de peso durante el curado y vida útil prolongada con el iniciador de boroéster 3 en comparación con el Ejemplo comparativo 4. Los ejemplos comparativos 5 y 6 mostraron una buena vida útil, sin embargo, cada uno de ellos fue considerablemente peor que los presentes boroésteres de benzopinacol con respecto a la reducción de COV.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 5

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 2 al 1% en Pedigree® 70 VT. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación. Se observó una excelente reactividad, baja pérdida de peso durante el curado y vida útil prolongada con el iniciador de boroéster 2 comparado con el Ejemplo comparativo 4. Los ejemplos comparativos 5 y 6 produjeron una buena vida útil, sin embargo, cada uno de ellos era considerablemente peor que los actuales iniciadores de boroésteres de benzopinacol con respecto a la reducción de COV.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 6

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 1 al 1% en Pedigree® 70 VT. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación. Se observó excelente reactividad, baja pérdida de peso durante el curado y vida útil prolongada con el iniciador de boroéster 1 en comparación con el Ejemplo comparativo 4. Los ejemplos comparativos 5 y 6 produjeron una buena vida útil, sin embargo, cada uno de ellos era considerablemente peor que los presentes boroésteres de benzopinacol con respecto a la reducción de COV.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN COMPARATIVO 3

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló t-butilbenzoioperóxido (TBP) al 1% en Pedigree® 70 VT. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación. La pérdida de peso en el curado (11%) fue considerablemente más alta que con los iniciadores de boroéster de benzopinacol. Sin estar limitados por ninguna teoría particular, esto implicaría que este sistema emitiría cantidades mucho mayores de COV en comparación con los materiales catalizados con boroéster. El envejecimiento acelerado (5 días) también fue considerablemente peor que con los presentes iniciadores de boroéster de benzopinacol.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN COMPARATIVO 4

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló peróxido de dicumilo al 1% en Pedigree® 70 VT. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación. La pérdida de peso en el curado (15%) fue considerablemente más alta que con los iniciadores de boroéster de benzopinacol. Sin estar limitados por ninguna teoría particular, esto implicaría que este sistema emitiría cantidades mucho mayores de COV en comparación con los materiales catalizados con boroéster.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN COMPARATIVO 5

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló benzopinacol no modificado al 1% en Pedigree® 70 VT. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación. La pérdida de peso durante el curado (14%) fue considerablemente más alta que con los presentes iniciadores de boroéster benzopinacol. Sin estar limitados por ninguna teoría particular, implicaría que este sistema emitiría cantidades mucho mayores de COV en comparación con los materiales catalizados con boroéster.

Tabla 3

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comp. 3	Ejemplo comp. 4	Ejemplo comp. 5
Iniciador	Boroéster 3	Boroéster 2	Boroéster 1	TBP	Dicup	benzopinacol
Cantidad	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Viscosidad	570	590	575	495	495	595
Gel 125° C	12,3	5,7	5	5,9	7,6	4,6
Gel 100° C	58,9	20,8	20,4	26	45	13,2
Resistencia de unión 25° C	11,58	24,4	22	26,86	22,92	25,64
Resistencia de unión 150° C	3,42	4,5	4,6	5	4,2	6,72
% pérdida de peso, disco 20 g 1 h 150° C	3,9	2,7	2,3	11	14,7	13,8
Dureza	84	82	81	85	83	80
Estabilidad 50° C	74 días	18 días	19 días	5 días	36 días	33 días

Estos resultados expuestos en los ejemplos de polimerización 4-6 muestran que los alcoholes mono, di y trifuncionales en combinación con benzopinacol y trialkilborato proporcionan un iniciador eficaz en otro sistema monomérico reactivo, tal como vinil tolueno (VT). Estos ejemplos muestran que el presente procedimiento proporciona iniciadores que emiten compuestos orgánicos mucho menos volátiles en comparación con los iniciadores tradicionales que usan formulaciones estándar de resina/monómero. Se observaron propiedades físicas equivalentes a la vez que se incrementó la vida útil catalizada como lo demuestran los resultados del envejecimiento acelerado.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 7

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se ha expuesto anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 4 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de boroéster de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 8

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se ha expuesto anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 5 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a

continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de boroéster de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 9

5 Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se ha indicado anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 6 al 2% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de boroéster de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

10 EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN COMPARATIVO 6

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló benzopinacol no modificado al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación. La pérdida de peso en el curado (15%) fue considerablemente más alta que con los iniciadores de boroéster de benzopinacol. Sin estar sujetos a ninguna teoría en particular, esto implicaría que este sistema emitiría cantidades mucho mayores de COV en comparación con los materiales catalizados de boroéster.

Tabla 4

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comp. 6
	Boroéster 4	Boroéster 5	Boroéster 6	benzopinacol
Catalizador				
Cantidad	1%	1%	2%	1%
Viscosidad	405	436	405	410
Gelif. 125° C (Sunshine Instruments)	4,5	7,4	4,7	4,3
Gelif. a 100° C (Sunshine Instruments)	13,3	38,9	17,6	15
DSC inicio ° C	124	135	129	123,63
Pico máx. ° C,	137	147	142	136,56
Julios/gramo	359	372	377	357,4
Resistencia de unión @ 25° C bobinas helicoidales 2h, 150° C	26,2	30,6	33,6	27,9
Resistencia de unión @ 150° C bobinas helicoidales 2h, 150° C	10,9	8,28	11,1	11,3
Dureza Barber Colman	90	92	88	91
Pérdida de peso, disco 20 g,	2,7%	3,6%	3,3%	14,8%
TGA 10% pérdida de peso	343	341	338	337
Estabilidad 50° C, tubo	30 días	35 días	39 días	30 días

20 Estos resultados expuestos en los ejemplos de polimerización 7-9 muestran que los boroésteres bis y multifuncionales son iniciadores de polimerización eficaces para monómeros insaturados, tal como estireno. Estos ejemplos muestran que el presente procedimiento proporciona iniciadores que emiten compuestos orgánicos mucho menos volátiles en comparación con los iniciadores tradicionales que usan formulaciones estándar de resina/monómero. Se observaron propiedades físicas equivalentes a la vez que se incrementó la vida útil catalizada como lo demuestran los resultados del envejecimiento acelerado.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 10

30 Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se ha expuesto anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el Iniciador Boroéster 7 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 5 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de boroéster de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 11

35 Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se indicó anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 8 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 5 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de boroéster de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

Tabla 5

	Ejemplo 10	Ejemplo 11
	Boroéster 7	Boroéster 8
Catalizador		
Cantidad	1%	1%
Viscosidad	355	340
Gelificación 125° C (Sunshine Instruments)	7,3	6,3
Gelificación 100° C (Sunshine Instruments)	48,4	28,4
DSC inicio ° C	177	131

Pico máx. ° C,	184	143
Julios/gramo	328	392
Resistencia de unión @ 25° C bobinas helicoidales 2h, 150° C	29,94	28,84
Resistencia de unión @ 150° C bobinas helicoidales 2h, 150° C	6,84	10,08
Dureza Barber Colman	92	92
Pérdida de peso, disco 20 g, 2h, 150° C	6,40%	5,60%
TGA 10% pérdida de peso		
Estabilidad 50° C, tubo	> 5 meses	44 días

5 Los iniciadores de boroéster de benzopinacol aromáticos y monofuncionales eficaces se demuestran mediante los ejemplos de polimerización 10-11. Estos ejemplos muestran que el presente procedimiento proporciona iniciadores que emiten compuestos orgánicos mucho menos volátiles en comparación con los iniciadores tradicionales que usan formulaciones estándar de resina/monómero. Se observaron propiedades físicas equivalentes a la vez que se incrementó la vida útil catalizada como lo demuestran los resultados del envejecimiento acelerado.

10 EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 12

Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se ha indicado anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 13 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 6 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de éster de aluminio de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

15 EJEMPLO DE POLIMERIZACIÓN 13

20 Se llevó a cabo una reacción de polimerización como se ha indicado anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que se mezcló el iniciador de boroéster 14 al 1% en Pedigree® 600 Styrene. Los resultados se resumen en la Tabla 6 a continuación. Se observó una reactividad excelente, una pérdida de peso baja durante el curado y una vida útil prolongada con el presente iniciador de éster de níquel de benzopinacol en comparación con los ejemplos comparativos.

Tabla 6

	Boroéster 13	Boroéster 14
Cantidad	1%	1%
Viscosidad	385	380
Gelificación 125° C (Sunshine Instruments)	5,8	5,2
Gelificación 100° C (Sunshine Instruments)	21,6	19,9
DSC inicio ° C	127	127
Pico máx. ° C,	139	139
Julios/gramo	344	342
Resistencia de unión @ 25° C, bobinas helicoidales 2h, 150° C	32,46	29,4
	9,24	5
Dureza Barber Colman	92	92
Pérdida de peso, disco 20 g, 2h, 150° C	3,30%	4,80%
TGA 10% pérdida de peso	337°C	324°C
Estabilidad 50° C, tubo	36 días	> meses
Apariencia	Ligera turbidez	transparente, verde

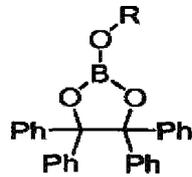
25 Aunque los iniciadores de polimerización y los métodos de preparación y uso se han descrito en conexión con diversas realizaciones ilustrativas, debe entenderse que se pueden usar otras realizaciones similares o se pueden realizar modificaciones y adiciones a las realizaciones descritas para realizar la misma función descrita en la presente memoria sin desviarse de la misma. Las realizaciones descritas anteriormente no son necesariamente alternativas, ya que se pueden combinar diversas realizaciones para proporcionar las características deseadas. Por lo tanto, los iniciadores y los métodos no se deben de limitar a ninguna realización individual, sino que se deben de interpretar en amplitud y alcance de acuerdo con la exposición de las reivindicaciones anexas.

30

REIVINDICACIONES

1. Un iniciador de polimerización que comprende un boroéster de benzopinacol de la siguiente fórmula general:

5

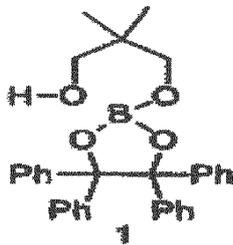


en donde R comprende un resto orgánico.

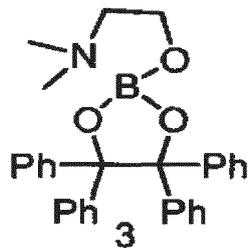
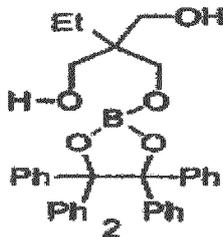
10

2. El iniciador de polimerización de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho boroéster de benzopinacol comprende cualquiera de las siguientes fórmulas 1 a 12,

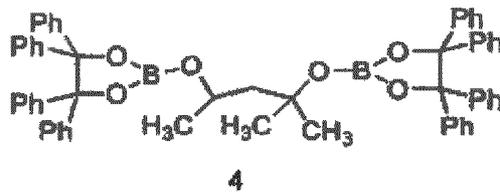
15

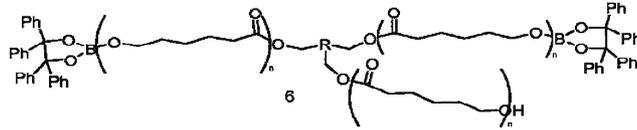
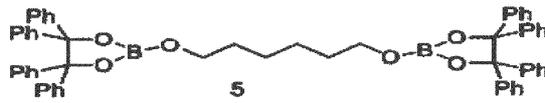


20



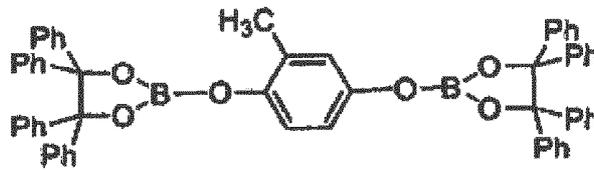
25



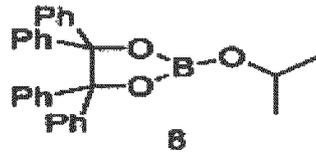


5

en donde n es un numero entero de 0 a 5,

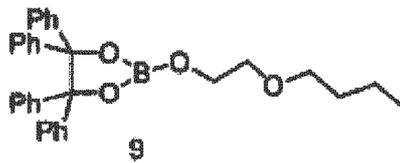


7

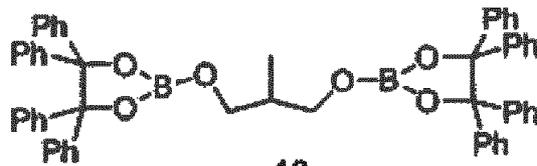


8

10

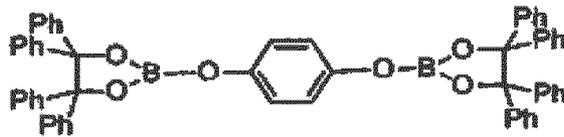


9



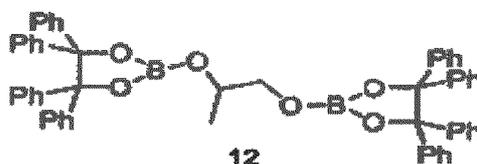
10

15



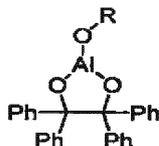
11

20



12

3. Un iniciador de polimerización que comprende un metaloéster de benzopinacol, en donde dicho metaloéster de benzopinacol comprende la siguiente fórmula:

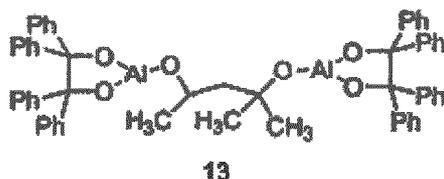


5

en donde R comprende un resto orgánico.

4. El iniciador de polimerización de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho metaloéster de benzopinacol comprende la siguiente fórmula 13:

10



5. Un procedimiento para preparar un metaloéster de benzopinacol que comprende hacer reaccionar benzopinacol o un derivado de benzopinacol con un metal o compuesto que contiene metal, un alcohol y, opcionalmente, un disolvente inerte.

15

6. El procedimiento para preparar un metaloéster de benzopinacol de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende hacer reaccionar benzopinacol o un derivado de benzopinacol con un borato o ácido bórico, un alcohol y, opcionalmente, un disolvente inerte.

20

7. El procedimiento para preparar un boroéster de benzopinacol de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho borato comprende un trialquilborato.

8. El procedimiento para preparar un boroéster de benzopinacol de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho alcohol comprende un polio funcional seleccionado entre alcoholes monofuncionales, alcoholes difuncionales, y alcoholes trifuncionales.

25

9. Un procedimiento de polimerización que comprende:

30

añadir el iniciador de polimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 a un monómero reactivo, o un polímero insaturado, o una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo; y polimerizar el monómero reactivo.

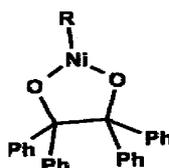
10. El procedimiento de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicho procedimiento comprende preparar un poliéster insaturado que contiene monómeros reactivos.

35

11. El procedimiento de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dichos monómeros no reactivos se seleccionan del grupo que consiste en estireno, viniltolueno y acrilatos.

40

12. Un iniciador de polimerización que comprende un éster de níquel de benzopinacol o un éster de níquel de un derivado de benzopinacol de la siguiente fórmula general:



45

en donde R comprende un resto orgánico.

50