

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 543**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/14** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08K 5/29** (2006.01)

**C08L 67/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2013 PCT/EP2013/066951**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14027007**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2013 E 13750548 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2885349**

54 Título: **Proceso para curar resinas termoendurecibles**

30 Prioridad:

**17.08.2012 EP 12180827**  
**28.08.2012 US 201261693807 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.10.2018**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.**  
**(100.0%)**  
**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**KOERS, FREDERIK WILLEM KAREL y**  
**TALMA, AUKE GERARDUS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 684 543 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

Proceso para curar resinas termoendurecibles

5 La presente invención se refiere a un proceso para curar resinas termoendurecibles. Dichas resinas se curan de forma convencional usando un sistema redox que comprende un agente oxidante (por ejemplo, un peróxido) y un complejo soluble con ión de metal de transición como acelerador. El acelerador sirve para aumentar la actividad del agente oxidante a temperaturas más bajas y, por consiguiente, para acelerar la velocidad de curado.

Los aceleradores típicos comprenden una sal o complejo de metal de transición. El metal de transición usado más frecuentemente para este propósito es el cobalto. Sin embargo, la legislación demanda la reducción de la cantidad de cobalto en vista de su toxicidad.

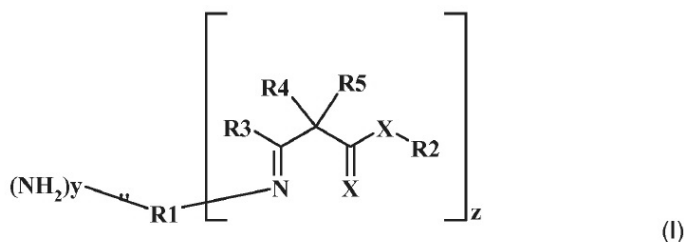
10 Como resultado, hay un deseo de suministro de aceleradores libres de Co. Los ejemplos de los documentos que describen dichos sistemas aceleradores libres de Co son los documentos WO 2008/003492, WO 2008/003793 y WO 2008/003500. Los metales usados en los sistemas aceleradores según estos documentos – en vez de Co – son Mn, Cu, Fe y Ti.

Sería, sin embargo, incluso más deseable proporcionar un sistema acelerador libre de metal.

15 Dicho sistema se ha descrito en el pasado, en el documento US 4.042.646, y usa una cetona  $\beta$ -amino- $\alpha,\beta$ -insaturada como acelerador en combinación con un peróxido que contiene un grupo hidroperoxi (-OOH).

Este sistema de aceleración, sin embargo, nunca encontró su camino para la aplicación comercial. La razón es, lo más probablemente, que el rendimiento no es satisfactorio.

20 Se ha encontrado actualmente que dichos sistemas libres de metal pueden mejorarse más mediante el uso de una imina con estructura (I) como se presenta a continuación. La invención por lo tanto se refiere a un proceso para curar resinas termoendurecibles seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado (PI), resinas de viniléster, resinas de (met)acrilato, que comprende la etapa de poner en contacto dicha resina con (i) 0,01 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso de resina, de una o más iminas de estructura (I)



25 en donde:

-  $y=0$  o  $1$ ,  $z=1-4$  e  $y+z \geq 2$ ,

- X se selecciona independientemente de O, S, P, NH, N-R1 y N-OH

- R1 se selecciona de grupos alquileo lineares o ramificados, cíclicos, bi-cíclicos o tri-cíclicos, con 2-18 átomos de carbono, grupos arileno con 6-12 átomos de carbono, y grupos aralquileo con 2-18 átomos de carbono,

30 - R2-R5 se seleccionan de forma individual de hidrógeno, grupos alquilo lineales o ramificados que tienen 1-18 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen 3-12 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6-12 átomos de carbono, grupos aralquilo que tienen 6-18 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1-6 átomos de carbono, y grupos ariloxi;

- cada uno de dichos grupos R pueden estar sustituidos opcionalmente con sustituyentes que contienen O, S, Si, P o N, y

35 - R4 y R5, R3 y R4; R2 y R5 y/o R1 y R3 pueden opcionalmente formar un anillo.

Y (ii) 0,1 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de resina, de un peróxido.

En una realización preferida, X en la estructura (I) es un átomo de oxígeno.

Más preferiblemente, la una o más iminas es/son el producto de reacción de una poliamina y un alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico.

40 Las poliaminas adecuadas incluyen di-aminas, tri-aminas y tetra-aminas. Ejemplos de di-aminas adecuadas son isofoforonadiamina, triciclododecanodiamina, 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano, 1,3-metilenociclohexano, 1,3-

ciclohexildiamina, 1,4-ciclohexildiamina, 1,3-propilendiamina, 1,3-butanodiamina y 1,4-butanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 1,4-pentanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,3-hexanodiamina, 1,4-hexanodiamina, 1,5-hexanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (Dytek A), 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, 1,3-xililenodiamina, 1,4-xililenodiamina, 1,3-bencenodiamina, 1,4-bencenodiamina, di-anilinetano, di-anilinaéter, di-anilinasulfona, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, 1,5-diamino-3-oxapentano,  $\alpha,\omega$ -poliglicoldiaminas (Jeffaminas),  $\alpha,\omega$ -polipropoxidiaminas (Jeffaminas) y  $\alpha,\omega$ -tetrahidrofurildiaminas.

Ejemplos de tri-aminas adecuadas son tris(2-aminoetil)amina, 4-(aminometil)octano-1,8-diamina y polioxipropileno-triamina (Jeffamina® T-403).

Una tetra-amina adecuada es pentaeritritol-tetramina.

10 La poliamina preferida es isoforonodiamina (1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano).

Ejemplos de alquilésteres de ácido 3-oxoalcanoico adecuados son alquilésteres de ácido 3-oxobutanoico. Los alquilésteres de ácido 3-oxobutanoico preferidos son el metiléster, el etiléster, el propiléster, el butiléster y el benciléster. El etiléster de ácido 3-oxobutanoico (es decir acetoacetato de etilo) es el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico más preferido. El uso de este alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico más preferido da por resultado una imina de estructura (I) en donde R3 es metilo, R2 es etilo, y R4 y R5 son hidrógeno.

Las iminas más preferidas son los productos de reacción de isoforonodiamina y acetoacetato de etilo.

La una o más iminas puede sintetizarse haciendo reaccionar la poliamina con el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico en una relación tal que se forman uno o más productos con estructura (I). Generalmente, una mezcla de iminas según la estructura (I) se forma en esta reacción. Dependiendo del tipo de poliamina, pueden usarse diferentes relaciones molares. Si se usa una di-amina, es adecuada una relación molar de poliamina:alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico de entre 1:2 y 2:1, con una preferencia por una relación molar cercana a 1:1. Si se usa una tri-amina, es adecuada una relación molar entre 1:3 y 3:1, con una preferencia por una relación molar cercana a 1:1. Si se usa una tetra-amina, es adecuada una relación molar entre 1:4 y 4:1, con una preferencia por una relación molar cercana a 1:1.

25 La una o más iminas puede sintetizarse antes de su uso en el proceso según la presente invención. Esta pre-síntesis implica la reacción entre la poliamina y el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico, preferiblemente en presencia de un disolvente. Esta es una reacción exotérmica. Después de la reacción, puede eliminarse agua.

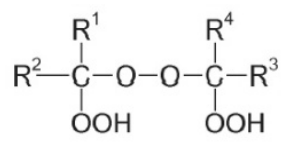
De forma alternativa, la poliamina y el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico se añaden de forma individual a la resina termoendurecible, dando por resultado la formación de imina *in situ*. La diferencia principal con la pre-síntesis es que el agua formada no se eliminará en este proceso *in situ*.

30 La imina o la mezcla de iminas se usa preferiblemente en el proceso según la invención en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso (pep), más preferiblemente 0,1 a 5 pep, lo más preferiblemente 0,5 a 2 pep en base a 100 partes en peso de resina.

El peróxido a usar en el proceso de la presente invención es preferiblemente un hidroperóxido orgánico, un peróxido de cetona, o una mezcla de los mismos. Los peróxidos de cetona tienen la fórmula



en donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo, preferiblemente metilo; y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, preferiblemente etilo, isopropilo o isobutilo; o la fórmula



40 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo, preferiblemente metilo; y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquilo, preferiblemente etilo, isopropilo o isobutilo.

La primera fórmula refleja un denominado peróxido de cetona tipo 4; la segunda fórmula un denominado peróxido de cetona tipo 3. Ambos tipos están generalmente presentes en la formulación de peróxido, además del peróxido de hidrógeno.

El peróxido se usa preferiblemente en el proceso de la presente invención en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso (pep), más preferiblemente 0,5 a 5 pep, lo más preferiblemente 1-2 pep, en base a 100 partes en peso de resina.

5 Las resinas termoendurecibles adecuadas a curar de acuerdo con el proceso de la presente invención son resinas de (met)acrilato, resinas de PI y resinas de viniléster. En el contexto de la presente solicitud, los términos "resina de poliéster insaturado" y "resina de PI" se refieren a la combinación de resina de poliéster insaturado y compuesto monomérico etilénicamente insaturado. El término "resina de (met)acrilato" se refiere a la combinación de resina de acrilato o metacrilato y compuesto monomérico etilénicamente insaturado. Las resinas de PI y las resinas de acrilato como se definen anteriormente son práctica común y están disponibles comercialmente.

10 Las resinas de PI adecuadas a curar mediante el proceso de la presente invención son las denominadas orto-resinas, iso-resinas, resinas iso-npg, y resinas de dicitlopentadieno (DCPD). Ejemplos de dichas resinas son resinas maleicas, fumáricas, alifáticas, vinílicas y tipo epoxi, resinas de bisfenol A, resinas tereftálicas y resinas híbridas.

Las resinas de viniléster incluyen resinas de acrilato, con base de, por ejemplo, metacrilato, diacrilato, dimetacrilato y oligómeros de los mismos.

Las resinas de acrilato incluyen acrilatos, metacrilatos, diacrilatos y dimetacrilatos, y oligómeros de los mismos.

15 La resina de poliéster insaturado o viniléster puede contener un monómero. Ejemplos de monómeros adecuados son compuestos monoméricos etilénicamente insaturados tales como estireno y derivados de estireno como  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, indeno, divinilbenceno, vinilpirrolidona, vinilsiloxano, vinilcaprolactama, estilbeno, aunque también ftalato de dialilo, dibencilideno-acetona, alilbenceno, metacrilato de metilo, metilacrilato, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas; acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos de alilo que se usan para aplicación óptica (tal como carbonato de (di)etilenglicoldialilo), cloroestireno, terc-butilestireno, terc-butilacrilato, dimetacrilato de butanodiol y mezclas de los mismos. Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos de (met)acrilatos son di(met)acrilato de PEG2000, 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 y sus isómeros, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de PPG250, di(met)acrilato de triclodecandimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, (met)acrilato de glicidilo, (bis)maleimidas, (bis)citraconimidas, (bis)itaconimidas y mezclas de los mismos.

20

25

30 La cantidad de monómero etilénicamente insaturado en la resina es preferiblemente al menos 0,1% en peso, en base al peso de la resina de poliéster insaturado o de viniléster, más preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. La cantidad de monómero etilénicamente insaturado es preferiblemente no más del 50% en peso, más preferiblemente no más del 40% en peso, y lo más preferiblemente no más del 35% en peso.

35 El proceso según la invención implica la etapa de poner en contacto el peróxido y la(s) imina(s) con la resina. Estos compuestos pueden añadirse el uno al otro en cualquier orden. En una realización, la resina puede pre-acelerarse con la(s) imina(s) y el curado se realiza añadiendo el peróxido o bien rápidamente después o días, semanas o meses más tarde. También es posible añadir el peróxido y la imina (casi) de forma simultánea.

40 Cuando la(s) imina(s) a usar es/son sólida(s) a temperatura ambiente, se prefiere fundir la(s) imina(s) o disolverla(s) en un disolvente adecuado antes de su adición a la resina. Ejemplos de disolventes adecuados son gasolina blanca, dietilenglicol, propilenglicol, fosfato de dibutilo, fosfato de trietilo, metiletilcetona, etilproxitol.

El peróxido se añade preferiblemente a la resina diluido en un flemador adecuado. Los flemadores que pueden usarse en estas formulaciones son del tipo convencional y se seleccionan preferiblemente a partir de alcanoles, cicloalcanoles, alquilenglicoles, alquilenglicol-monoalquiléteres, alcoholes sustituidos con éter cíclico, amidas cíclicas, ésteres, cetonas, disolventes aromáticos, disolventes hidrocarbonados halogenados, y mezclas de los mismos.

45 Otros compuestos que pueden estar presentes durante el proceso de la invención son compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo, compuestos que contienen fósforo, 1,3-dicetonas, bases que contienen nitrógeno y agentes reductores.

50 Ejemplos de 1,3-dicetonas son acetilacetona, benzoilacetona y dibenzoilmetano, y acetoacetatos tales como acetoacetamida de dietilo, acetoacetamida de dimetilo, dipropilacetoacetamida, dibutilacetoacetamida, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo y acetoacetato de butilo.

Ejemplos de compuestos de álcali o metal alcalino son sales de carboxilato de álcali o metal alcalino tales como los hexanoatos de 2-etilo, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos y naftenatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Un metal alcalino preferido es K.

55 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 de 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 o de grupos alquilo o de grupos alcoxi. Ejemplos específicos de compuestos que contienen fósforo adecuados son fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP), fosfito de dibutilo y fosfato de trietilo.

5 Ejemplos de bases que contienen nitrógeno son aminas terciarias como trietilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina o N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), poliaminas como 1,2-(dimetilamina)etano, aminas secundarias como dietilamina, aminas etoxiladas como trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietanolamina o monoetanolamina, y aminas aromáticas como biperidina.

10 Ejemplos de agentes reductores son ácido ascórbico, formaldehídosulfoxilato sódico (SFS), azúcares reductoras 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 incluye ácido L-ascórbico y ácido D-isoascórbico, es el agente reductor preferido.

15 Aunque es posible añadir compuestos de metal de transición, tales como compuestos de Co, Cu, Mn, V o Fe a la resina, se prefiere conducir el proceso de la invención en ausencia de dichos compuestos. Si uno o más de estos metales estuvieran presentes, entonces estarían preferiblemente presentes en una cantidad (calculada como metal) de 0,02 a 10 mmoles/kg de resina, más preferiblemente 0,10 a 5 mmoles/kg de resina, y lo más preferiblemente al menos 0,25 a 2 mmoles/kg de resina.

Los "otros compuestos" mencionados anteriormente y los compuestos de metal de transición opcionales, pueden añadirse a la resina de forma individual, o en forma de una disolución de acelerador que comprende, aparte de dichos compuestos y disolventes opcionales, también la una o más iminas de estructura (I).

20 Dichas disoluciones de acelerador pueden prepararse mezclando estos compuestos, los disolventes opcionales y la imina pre-sintetizada. De forma alternativa, una poliamina y un alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico pueden añadirse a dichos compuestos y disolventes opcionales para formar la una o más iminas *in situ* en dicha disolución de acelerador.

Los aditivos adicionales que pueden estar presentes durante el proceso de la invención son cargas, fibras, pigmentos, inhibidores de radicales, retardantes de llama y promotores.

25 En una realización preferida, el proceso se realiza en presencia de una carga y/o una fibra de refuerzo. 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, ramio, etc.). Ejemplos de cargas son cuarzo, arena, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, tiza, hidróxido de calcio, arcillas, dióxido de titanio y cal.

30 Los retardantes de llama incluyen tanto retardantes de llama que contienen halógeno como los que contienen fósforo. 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-dimetilhidroquinona, 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, 35 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-carboxipirrolidina (3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosifenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y combinaciones de los mismos.

40 Cuando la resina, peróxido e imina están en contacto los unos con los otros, estos compuestos se mezclan y se dispersan. El proceso de curado puede realizarse a cualquier temperatura desde -15°C hasta 250°C. Preferiblemente, se realiza a temperaturas ambiente usadas normalmente en aplicaciones tales como laminación manual, moldeo por pulverizado, bobinado del filamento, moldeo por transferencia de resina, recubrimiento (por ejemplo, recubrimientos de gel y estándar), producción de botones, moldeo por centrifugado, láminas corrugadas o paneles lisos, sistemas de revestimiento, fregaderos por medio de compuestos de vertido, etc. Sin embargo, puede usarse también en SMC, 45 BMC, técnicas de poltrusión, y similares, para las que se usan temperaturas hasta 180°C, más preferiblemente hasta 150°C, lo más preferiblemente hasta 100°C.

50 La composición curada puede someterse a un tratamiento de post-curado para optimizar más la dureza. Dicho tratamiento de post-curado se realiza generalmente a una temperatura en el intervalo de 40-180°C durante 30 min a 15 horas.

Las composiciones curadas encuentran uso en diversas aplicaciones, que incluyen aplicaciones marinas, anclaje químico, techado, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, pavimentado, aspas de molinos de viento, laminados, etc.

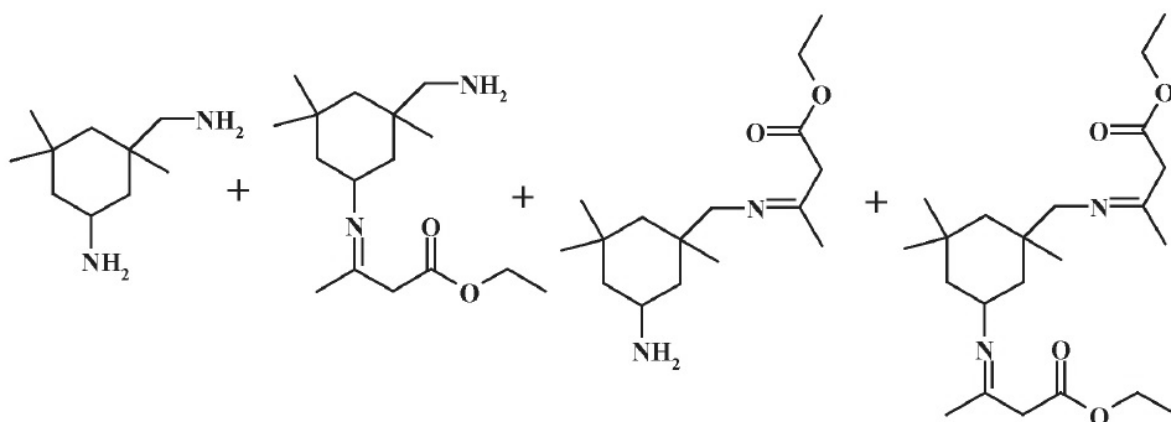
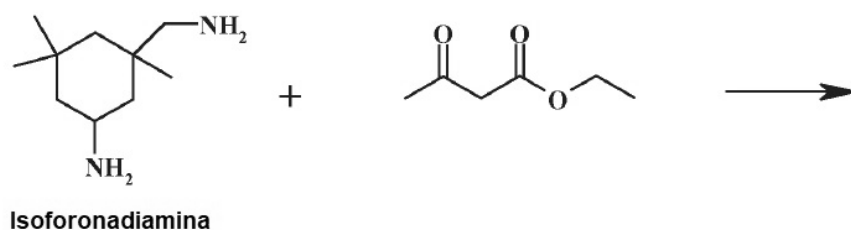
### Ejemplos

55 Los siguientes materiales se usaron en los ejemplos posteriores:

Palatal P6	- una resina de poliéster insaturado con base de ácido orto-ftálico (resinas exDSM)
Butanox® P50	- peróxido de metilisopropilcetona (50% en peso en ftalato de dimetilo; exAkzoNobel)
Butanox® M50	- peróxido de metiletilcetona con un contenido en oxígeno activo de 8,9% en peso (50% en peso en ftalato de dimetilo; exAkzoNobel)
Trigonox® 233	- peróxido de metilisobutilcetona (50% en peso de isododecano; exAkzoNobel)
IPDA	- Isoforonadiamina
EAA	- Acetoacetato de etilo
Imina de referencia	- etil-3-(n-butilamino)-2-butenato

Se disolvió EAA (0,572 moles) en dietiléter (200 ml). Se añadió IPDA (0,572 moles) en partes. La temperatura de la mezcla subió a 35°C y esta temperatura se mantuvo durante 2 h con calentamiento. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió dietiléter (100 ml), seguido por la adición de sulfato sódico. La mezcla se secó toda la noche. Los sólidos se eliminaron por filtración y los compuestos volátiles se eliminaron *al vacío*, dando 160 g (99%) de la mezcla de imina presentada a continuación como un aceite claro:

5



Se prepararon composiciones curables mezclando 100 pcr de resina, 1 pcr de acelerador, y 2 pcr de peróxido como se enumera en la Tabla 1. El acelerador era o bien la mezcla del producto de reacción de IPDA y EAA o la imina de referencia. Esta imina de referencia es una imina según el documento US 4.042.646.

10 Las composiciones se dejaron curar a 20°C.

La cura de las composiciones se analizó por el método de la Sociedad del Instituto del Plástico (método de análisis F/77.1; disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals). Este método implica la medida del pico exotérmico, el tiempo hasta llegar al pico, y el tiempo de gelificación.

15 Según este método, se vertieron 20 g de una mezcla que comprendía resina, peróxido y acelerador en un tubo de ensayo y se colocó un termopar a través del cierre en el centro del tubo. El tubo de vidrio se colocó después en una sala climatizada mantenida a 20°C y se midió la curva de tiempo-temperatura. A partir de la curva se calcularon los siguientes parámetros:

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

20 Tiempo hasta llegar al pico exotérmico (TPE) = tiempo transcurrido entre el comienzo del experimento y el momento en que se alcanzó el pico exotérmico.

## ES 2 684 543 T3

Pico exotérmico (PE) = la temperatura máxima que se alcanzó.

La dureza de Shore D se determinó mediante el método estándar ASTM D2240.

También el color de la resina curada final se evaluó.

Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

5 Tabla 1

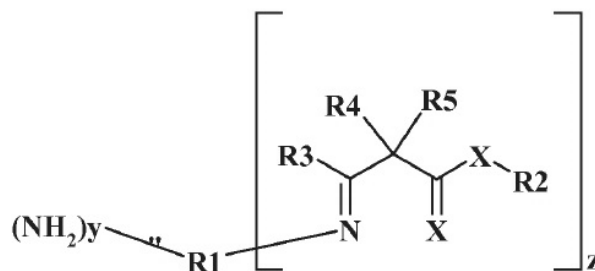
Acelerador: peróxido	Imina de referencia Butanox M50	IPDA/EAA Butanox M50	IPDA/EAA Butanox P-50	IPDA/EAA Trigonox 233
TG [min.seg]	11,27	8,14	6,24	9,01
TPE [min.seg]	35,12	24,00	15,30	30,33
PE [°C]	44	129	168	68
Shore D [48 h]	65-70	75-80	80-85	65-70
Color:	Str. Amarillento	Blanco	Amarillento	blanco

Estos datos muestran que la imina según la invención da por resultado un mejor comportamiento de curado que la imina de referencia y puede usarse en combinación con varios peróxidos.

## REIVINDICACIONES

1. El proceso para curar una resina termoendurecible seleccionada del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado (PI), resinas de viniléster, resinas de (met)acrilato, que comprende la etapa de poner en contacto dicha resina con

- 5 (i) 0,01 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso de resina, de una o más iminas de la estructura



en donde

-  $y=0$  o  $1$ ,  $z=1-4$ , e  $y+z \geq 2$ ,

- X se selecciona independientemente de O, S, P, NH, N-R1 y N-OH

- 10 - R1 se selecciona de grupos alquileo lineales o ramificados, cíclicos, bi-cíclicos o tri-cíclicos, con 2-18 átomos de carbono, grupos arileno con 6-12 átomos de carbono y grupos aralquileo con 2-18 átomos de carbono,

- 15 - R2-R5 se seleccionan de forma individual a partir de hidrógeno, grupos alquilo lineales o ramificados que tienen 1-18 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen 3-12 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6-12 átomos de carbono, grupos aralquilo que tienen 6-18 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1-6 átomos de carbono, y grupos ariloxi;

- cada uno de dichos grupos R puede estar opcionalmente sustituido con sustituyentes que contienen O, S, Si, P o N,

- R4 y R5; R3 y R4; R2, R5 y R1 y R3 pueden opcionalmente formar un anillo, y

- 20 (ii) 0,1 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de resina, de un peróxido.

2. El proceso según la reivindicación 1 en donde X es un átomo de oxígeno.

3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde R5 es hidrógeno.

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde R4 es hidrógeno.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde R2 y R3 son grupos alquilo.

- 25 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2-5 en donde la una o más iminas es/son el producto de reacción de una poliamina y un alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico.

7. El proceso según la reivindicación 6 en donde el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico es acetoacetato de etilo.

8. El proceso según la reivindicación 6 o 7 en donde la poliamina es isoformonadiamina.

- 30 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6-8 en donde la poliamina y el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico se añaden de forma individual a la resina termoendurecible, dando por resultado la formación *in situ* de la una o más iminas.

10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6-8 en donde la poliamina y el alquiléster de ácido 3-oxoalcanoico se han hecho reaccionar para formar la una o más iminas antes de su adición a la resina termoendurecible.

- 35 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el peróxido se selecciona a partir de peróxidos de cetona e hidroperóxidos orgánicos.



12. El proceso según la reivindicación 11 en donde el peróxido es peróxido de metiletilcetona, peróxido de metilisopropilcetona, o peróxido de metilisobutilcetona.
13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicha resina se pone en contacto con dicha una o más iminas en una cantidad de 0,5 a 2 partes en peso de imina por 100 partes en peso de resina.
- 5 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicha resina se pone en contacto con dicho peróxido en una cantidad de 1 a 2 partes en peso de peróxido por 100 partes en peso de resina.