

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 436**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/098** (2006.01)

**C08K 5/13** (2006.01)

**C08L 51/08** (2006.01)

**C08L 67/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2008 PCT/EP2008/001668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2008 WO08107146**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2008 E 08716188 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2115060**

54 Título: **Composición de resina pre-acelerada**

30 Prioridad:

**06.03.2007 EP 07004549**

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

**05.12.2019**

73 Titular/es:

**NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.**  
**(100.0%)**

**Velperweg 76**  
**6824BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o**  
**Bemerkungen) en el folleto original publicado por**  
**la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 734 436 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

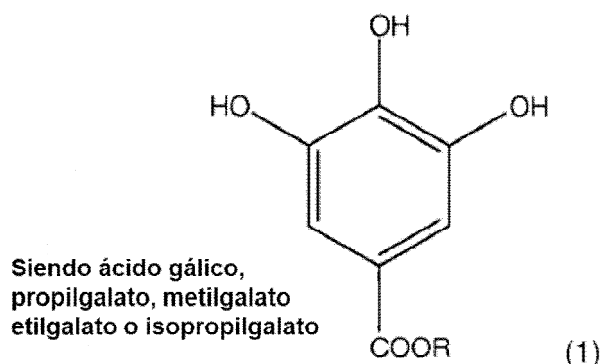
Composición de resina pre-acelerada

La invención se refiere a una composición de resina pre-acelerada que comprende una resina de poliéster insaturado.

- 5 Como se utiliza en la presente memoria, el término "sistema de dos componentes" se refiere a sistemas en los que dos componentes separados (A y B) están separados espacialmente entre sí, por ejemplo, en cartuchos separados o similares, y pretende incluir cualquier sistema en el que cada uno de dichos dos componentes separados (A y B) pueden contener componentes separados adicionales. Los componentes se combinan en el momento en que se utiliza el sistema.
- 10 Como se entiende en la presente memoria, se considera que los objetos y las partes estructurales tienen un grosor de al menos 0,5 mm y las propiedades mecánicas adecuadas. El término "objetos y partes estructurales" como se entiende en la presente memoria también incluye composiciones de resina curada que se utilizan en el campo del anclaje químico, construcción, techos, pisos, aspas de molinos de viento, contenedores, tanques, tuberías, partes automotrices, botes, etc.
- 15 Todas las resinas de poliéster, por su naturaleza, experimentan algunos cambios a lo largo del tiempo desde su producción hasta su curado real. Una de las características donde estos cambios se hacen visibles es la deriva del tiempo de gelificación. Los sistemas de resina de poliéster insaturado del estado de la técnica se curan generalmente mediante sistemas de iniciación. En general, dichos sistemas de resinas de poliéster insaturado se curan bajo la influencia de los peróxidos y se aceleran (a menudo incluso se pre-aceleran) por la presencia de
- 20 compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, como aceleradores. El naftenato de cobalto y el octanoato de cobalto son los aceleradores más utilizados. Además de los aceleradores, las resinas de poliéster generalmente contienen también inhibidores para asegurar que los sistemas de resina no se gelifiquen prematuramente (es decir, que tengan una buena estabilidad de almacenamiento). Además, los inhibidores, especialmente los inhibidores fenólicos, se utilizan para garantizar que los sistemas de resina tengan un tiempo de gelificación apropiado y/o para
- 25 ajustar el valor de tiempo de gelificación del sistema de resina a un valor aún más adecuado.

Más comúnmente, en el estado de la técnica, la iniciación de la polimerización de resinas de poliéster insaturado, etc., mediante reacciones redox que implican peróxidos, se acelera o pre-acelera mediante un compuesto de cobalto en combinación con otro acelerador.

- 30 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que una sal de cobre soluble en combinación con un compuesto según la fórmula 1



actúa como un acelerador para el curado con peróxido de una resina de poliéster insaturado.

- 35 Esto es muy sorprendente teniendo en cuenta el hecho de que tanto el cobre como los compuestos según la fórmula 1 son bien conocidos como estabilizantes/inhibidores. Por ejemplo, el documento de Patente US-A-5861466 menciona el cobre como estabilizante de vida útil, el documento de Patente US-A-4524177 menciona el cobre como un estabilizante en la misma lista que los compuestos fenólicos y el documento de patente GB-A-834286 describe incluso que el cobre aumenta el efecto inhibidor de los inhibidores fenólicos. Los compuestos según la fórmula (1) se conocen también como inhibidores fenólicos, véase, por ejemplo, los documentos de Patente GB-A-629093, GB-A-898776 y US-A-4094835.
- 40 Sorprendentemente, se ha encontrado que con las composiciones de resina según la invención, se pueden obtener sistemas de resina con una alta eficacia de curado, tal como tiempo de gelificación corto, tiempo de pico corto, temperatura máxima alta y/o curado a baja temperatura (temperatura entre -10 y 40°C; denominado curado en frío). En el curado de resinas de poliéster insaturado, el tiempo de gelificación es una característica muy importante de las

propiedades de curado. Además, también es importante el tiempo que transcurre desde que se alcanza el tiempo de gelificación hasta que se alcanza la temperatura máxima, y el nivel de la temperatura máxima (la temperatura máxima más alta generalmente produce un mejor curado).

5 Una ventaja adicional de la presente invención es que la deriva del tiempo de gelificación se puede reducir en comparación con cuando se utiliza un compuesto de cobalto como acelerador.

10 Como se entiende en la presente memoria, el término deriva del tiempo de gelificación (por un período de tiempo específicamente seleccionado, por ejemplo 30 o 60 días) refleja el fenómeno, que -cuando el curado se realiza en otro momento que en el momento estándar de referencia para el curado, por ejemplo 24 horas después de la preparación de la resina- el tiempo de gelificación observado es diferente al del punto de referencia. Para resinas de poliéster insaturadas, como generalmente se puede curar bajo la influencia de los peróxidos como segundo  
15 componente, el tiempo de gelificación representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura de 25°C a 35°C. Normalmente esto corresponde al tiempo en que la fluidez (o viscosidad) de la resina está todavía en un rango en el que la resina se puede manejar fácilmente. En aplicaciones que tienen un largo período de inyección de resina, como por ejemplo operaciones de moldeo cerrado, este período de tiempo es muy importante para ser conocido. Cuanto menor sea la deriva del tiempo de gelificación, mejor será el comportamiento predecible de la resina (y las propiedades resultantes del material curado).

Deriva del tiempo de gelificación (en adelante: "Gtd" se puede expresar en una fórmula de la siguiente manera:

$$\text{Gtd} = (T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}} \text{ en y-días} - T_{25-35^\circ\text{C}} \text{ después de mezclar}) / T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}} \text{ después de mezclar} \times 100\% \text{ (Fórmula 1)}$$

20 En esta fórmula  $T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}}$  (que también se puede representar por  $T_{\text{gel}}$ ) representa, como se mencionó anteriormente, el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura de 25°C a 35°C. La referencia adicional "en y días" muestra después de cuántos días de preparar la resina se realiza la adición del segundo componente.

25 La resina de poliéster insaturada como se comprende en las composiciones de resina según la presente invención, se puede seleccionar adecuadamente de resinas de poliéster insaturado que conoce el experto en la materia. El poliéster insaturado se puede preparar por policondensación de al menos un poliol y un diácido insaturado. Ejemplos de diácidos insaturados son por ejemplo el ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico. La policondensación se puede realizar también en presencia de diácidos o anhídridos alifáticos saturados, como por ejemplo el ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y/o en la presencia de diácidos o anhídridos aromáticos saturados como por ejemplo ácido o anhídrido ftálico y ácido isoftálico. En la policondensación se utiliza además un alcohol di- o polifuncional, tal como por ejemplo 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, bisfenol-A hidrogenado o bisfenol A etoxilado/proxilado. Ejemplos de resinas de poliéster insaturado adecuadas para utilizarse en sistemas de resinas básicas en las resinas de la presente invención se subdividen en las categorías clasificadas por Malik et al., citadas anteriormente.

35 (1) Orto-resinas: se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico, o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol-A hidrogenado. Comúnmente los derivados de 1,2-propilenglicol se utilizan en combinación con un diluyente reactivo tal como el estireno.

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

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

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

45 Además de estas clases de resinas, también se pueden distinguir las denominadas resinas de dicitopentadieno (DCPD).

50 Todas estas resinas, que se pueden utilizar adecuadamente en el contexto de la presente invención, pueden modificarse según los métodos conocidos por el experto, por ejemplo, para lograr un índice de acidez, un índice de hidroxilos o un índice de anhídrido más bajos, o para ser más flexible debido a la inserción de unidades flexibles en el esqueleto, etc. La clase de resinas DCPD se obtiene mediante la modificación de una cualquiera de los tipos de resinas anteriores mediante la reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o se obtienen alternativamente haciendo reaccionar primero el ácido maleico con dicitopentadieno, seguido de la preparación de la resina como se muestra anteriormente.

55 Por consiguiente, las resinas de poliéster insaturadas utilizadas en la presente invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes al sistema de resina o pueden ser reactivos con ellos durante la etapa de curado. Los disolventes reactivos son particularmente preferidos. Ejemplos de disolventes reactivos

adecuados son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

5 Las resinas de poliéster insaturado que se están utilizando en el contexto de la presente invención pueden ser de uno cualquiera de los tipos de dichas resinas, pero preferiblemente se eligen del grupo de resinas DCPD, resinas iso-ftálicas y resinas orto-ftálicas. Ejemplos más detallados de resinas que pertenecen a dichos grupos de resinas se han mostrado en la parte anterior de la memoria descriptiva. Más preferiblemente, la resina es una resina de poliéster insaturado elegida preferiblemente del grupo de resinas DCPD, resinas iso-ftálicas y resinas orto-ftálicas.

La composición de la resina tiene preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de desde 0,001 – 300 mg KOH/g de composición de resina. Preferiblemente, el peso molecular de la resina de poliéster insaturado o la resina de éster de vinilo está en el intervalo de desde 500 a 200000 g/mol.

10 La composición de la resina contiene menos del 5% de agua en peso.

La sal de cobre puede ser cualquier sal de cobre que sea soluble en el sistema de resina primaria a temperatura ambiente. Preferiblemente la sal de cobre es un carboxilato de cobre. Quedará claro que, en lugar de una sola sal de cobre, también se puede utilizar una mezcla de sales de cobre.

15 El término “sistema de resina primaria” como se utiliza en la presente memoria, se entiende que significa el peso total de la composición, pero excluyendo cualquier relleno que pueda utilizarse al aplicar el sistema de resina para sus usos previstos. El sistema de resina primaria, por lo tanto, consiste en la resina de poliéster insaturado, cualquier aditivo presente en la presente memoria (excepto el componente de peróxido que se agregará poco antes del curado) solubles en la resina, tal como aceleradores, promotores, inhibidores, agentes de bajo perfil, colorantes (tintes), agentes tioxotrópicos, agentes de liberación, etc., así como estireno y/u otros disolventes, que puedan estar  
20 presentes en la misma. La cantidad de aditivos solubles en la resina puede ser generalmente de 1 a 25% en peso del sistema de resina primaria; la cantidad de estireno y/u otros disolventes puede ser tan grande como hasta el 50% en peso del sistema de resina primaria. El sistema de resina primaria, sin embargo, no incluye explícitamente compuestos que no sean solubles en el mismo, tales como rellenos (por ejemplo, fibras de vidrio o carbono), talco, arcilla, pigmentos sólidos (tales como, por ejemplo, dióxido de titanio).

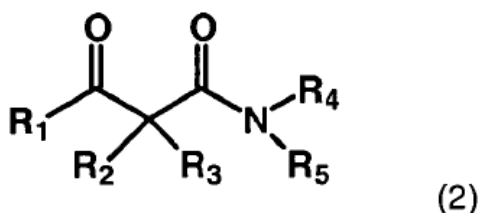
25 La composición de la resina según la presente invención comprende sales y compuestos de cobre según la fórmula 1 en una cantidad tal que tiene lugar un curado eficaz. Esto significa que el cobre está presente en una cantidad de más de 0,1 mmol/Kg de resina, más preferiblemente más de 1 mmol/Kg de resina, incluso más preferiblemente más de 2 mmol/Kg de resina. Como cantidades demasiado altas de cobre no contribuyen más a un curado eficaz, la cantidad es preferiblemente menor que 1000 mmol/Kg de resina, preferiblemente menor que 200 mmol/Kg de resina,  
30 lo más preferiblemente 100 mmol/Kg de resina.

El compuesto según la fórmula 1 está presente preferiblemente en una cantidad de al menos 0,1 mmol/Kg de resina, más preferiblemente más de 1 mmol/Kg de resina, incluso más preferiblemente más de 2 mmol/Kg de resina. Como una cantidad demasiado grande de los compuestos según la fórmula 1 no contribuyen más a un curado eficaz, la cantidad es preferiblemente menor que 1000 mmol/Kg de resina, más preferiblemente menor que 200 mmol/Kg de resina y lo más preferiblemente menor que 100 mmol/Kg de resina.  
35

La relación molar entre la sal de cobre y el compuesto según la fórmula 1 está entre 30:1 a 1:100, preferiblemente entre 15:1 a 1:20 y lo más preferiblemente 2:1 a 1:10.

40 Los inventores han encontrado además que el curado se puede realizar incluso de manera más eficaz, tal como se muestra mediante un tiempo de gelificación más corto, un tiempo de pico más corto, una temperatura máxima más alta y/o un curado a temperatura más baja, cuando la composición de resina comprende además un compuesto de potasio. Con respecto a la solubilidad en el sistema de resina primaria, el compuesto de potasio es preferiblemente un carboxilato de potasio.

45 Los inventores también han descubierto que el curado de la composición de la resina según la invención y en particular el curado de las composiciones de resina de poliéster insaturado según la invención se puede realizar incluso de manera más eficaz cuando la composición de la resina comprende además un compuesto de acetoacetamida que tiene la siguiente fórmula:



por lo que

5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> cada uno individualmente pueden representar hidrógeno (H), o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un grupo alquilarilo o arilalquilo, que cada uno puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes; un anillo puede estar presente entre R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>5</sup>, y/o entre R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>;

R<sup>4</sup> y/o R<sup>5</sup> pueden ser parte de una cadena de polímero o pueden estar unidos a una cadena de polímero.

10 Preferiblemente, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; más preferiblemente, R<sup>1</sup> es un grupo metilo. Preferiblemente, al menos uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es hidrógeno. Preferiblemente, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan cada uno individualmente hidrógeno, metilo o etilo o R<sup>4</sup> es hidrógeno y R<sup>5</sup> es un grupo alquilarilo o arilalquilo. Además, el uso de un compuesto de acetoacetamida puede dar como resultado una disminución adicional de la deriva del tiempo de gelificación.

Preferiblemente, la cantidad del compuesto de acetoacetamida es del 0,05 al 5% en peso, calculada sobre el peso total del sistema de resina primaria. Más preferiblemente, la cantidad del compuesto de acetoacetamida es del 0,25 al 2% en peso.

15 Con respecto al hecho de que el cobre actúa como inhibidor para las composiciones de resina pre-aceleradas a base de cobalto (véase el documento de Patente US-A-5861466) la cantidad de cobalto en la composición de resina según la invención es preferiblemente menor que 1 mmol de Co/Kg del sistema de resina primaria, más preferiblemente menos de 0,1 mmol/Kg de sistema de resina primaria, más preferiblemente menos de 0,01 mmol/Kg de sistema de resina primaria y lo más preferiblemente la composición de resina según la invención no contiene cobalto. Además, por razones medioambientales, la presencia de cobalto en la composición de resina según la invención es menos preferida.

20 Las composiciones de resina según la invención comprenden preferiblemente además uno o más diluyentes reactivos, preferiblemente en una cantidad de al menos 5% en peso y generalmente a lo sumo 80% en peso. Dichos diluyentes reactivos son especialmente relevantes para reducir la viscosidad de la resina con el fin de mejorar las propiedades de manejo de la resina, en particular para ser utilizados en técnicas como la inyección al vacío, etc. Sin embargo, la cantidad de dicho diluyente reactivo en la composición de resina según la invención no es crítica. Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados son estireno, vinil tolueno,  $\alpha$ -metil estireno, tert-butil estireno, metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), vinil éteres, vinil ésteres, dimetacrilato de butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), metacrilato de fenoxietilo (PEMA), N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

25 Preferiblemente, el diluyente reactivo es un metacrilato y/o estireno.

30 En una realización preferida adicional de la presente invención, la composición de la resina contiene también uno o más inhibidores.

Más preferiblemente, las composiciones de resina también contienen un inhibidor, preferiblemente elegido del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables como galvinoxilo y compuestos a base de N-oxilo, catecoles y/o fenotiazinas.

35 La cantidad de inhibidor como se utiliza en el contexto de la presente invención, puede, sin embargo, variar dentro de intervalos más amplios, y puede elegirse como una primera indicación del tiempo de gelificación que se desea lograr. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor fenólico es de aproximadamente 0,001 a 35 mmol por Kg de resina, y más preferiblemente asciende a más de 0,01, lo más preferiblemente más de 0,1 mmol por Kg de resina. El experto en la materia puede evaluar fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a buenos resultados según la invención.

40 Ejemplos adecuados de inhibidores que se pueden utilizar en las composiciones de resina según la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilideno difenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-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-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto también denominado como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto también denominado TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil piperidina (un compuesto también denominado como 4-carboxi-TEMPO), galvinoxil, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosifenil hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

55 Además se describe una composición de dos componentes que comprende un primer componente A y un segundo componente B, en donde el primer componente es una composición de resina como se describe anteriormente y el segundo componente comprende un compuesto de peróxido.

Los peróxidos utilizados para el componente B pueden ser cualquier peróxido conocido por un experto. Dichos peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos; también se puede aplicar peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxi carbonatos ( de la fórmula  $-OC(O)O-$ ), peroxiésteres (de la fórmula  $-C(O)OO-$ ), diacilperóxidos (de la fórmula  $-C(O)OOC(O)-$ ), dialquilperóxidos (de la fórmula  $-OO-$ ), etc. Los peróxidos también pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Se puede encontrar una serie extensa de ejemplos de peróxidos adecuados, por ejemplo, en el documento de Patente US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El experto en la técnica puede obtener fácilmente información sobre los peróxidos y las precauciones que se deben tomar para el manejo de los peróxidos en las instrucciones dadas por los productores de peróxidos.

Preferiblemente, el peróxido se elige del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciarios (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butil), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formados por el grupo de peróxidos de cetonas (percetonas, que son un producto de adición de peróxido de hidrógeno y una cetona, tal como, por ejemplo, peróxido de metil etil cetona y peróxido de acetilacetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de t-butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluyendo (di)peroxiésteres), -peréteres (tales como, por ejemplo, peroxi dietil éter). A menudo los peróxidos orgánicos utilizados como agentes de curado son preésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir, compuestos de peroxi que tienen átomos de carbono terciarios unidos directamente a un grupo  $-OO-$  acilo o  $-OOH$ . Claramente también se pueden utilizar mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos en el contexto de la presente invención. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que contienen dos cualquiera de los diferentes restos que contienen peroxígeno en una molécula).

Preferiblemente, el peróxido utilizado en el componente B se selecciona del grupo que comprende hidroperóxidos y perésteres.

Además se describe un proceso para curar radicalmente una composición de resina, en el que el curado se realiza a partir de una composición de dos componentes como se describe anteriormente. Preferiblemente, el curado se realiza a una temperatura en el intervalo de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+200^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $-20$  a  $+100^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferiblemente en el intervalo de  $-10$  a  $+40^{\circ}\text{C}$ . Se ha encontrado sorprendentemente que el curado por radicales de una composición de dos componentes según la invención se puede realizar esencialmente libre de cobalto e incluso en ausencia de cobalto. Esencialmente libre de cobalto significa que la concentración de cobalto en la composición de resina es menor de  $0,01$  mmol de cobalto por Kg de sistema de resina primaria.

Las composiciones de dos componentes de poliéster insaturado se pueden aplicar en todas las aplicaciones que sean habituales para tales tipos de resinas. En particular, pueden utilizarse adecuadamente en aplicaciones de molde cerrado, pero también pueden aplicarse en aplicaciones de molde abierto. Para aplicaciones de molde cerrado es especialmente importante que el fabricante de los productos de molde cerrado pueda utilizar de manera confiable las características de polimerización favorables del sistema de resina de dos componentes según la invención. Los segmentos finales en los que se pueden aplicar los sistemas de resina de poliéster insaturado de dos componentes según la presente invención son también aplicaciones marinas, anclajes químicos, techos, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, pisos, aspas de molinos de viento, etc. Es decir, los sistemas de resina de dos componentes según la invención se pueden utilizar en todos los usos conocidos de las resinas de poliéster insaturado.

Preferiblemente el sistema de dos componentes o la composición obtenida mediante el proceso se utiliza en aplicaciones marinas como botes, anclajes químicos, suelos, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, pisos, aspas de molinos de viento, contenedores, tanques, tuberías y repuestos automotrices.

### Parte experimental

Las resinas utilizadas para el curado son productos comercialmente disponibles y además, también se preparó específicamente una resina, en lo sucesivo denominada Resina A, en nombre de los inventores para su uso en los ensayos.

#### Preparación de la Resina A

184,4 g de propilenglicol (PG), 135,8 g de dietilenglicol (DEG), 216,1 g de anhídrido ftálico (PAN), 172,8 g de anhídrido maleico (MAN), y 0,075 g de 2-t-butilhidroquinona se cargaron en un recipiente equipado con un condensador de reflujo, un dispositivo de medición de temperatura y una entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente mediante métodos habituales a  $205^{\circ}\text{C}$ . A  $205^{\circ}\text{C}$  la mezcla se mantuvo bajo presión reducida hasta que el índice de acidez alcanzó un valor inferior a  $16$  mg de KOH/g de resina y la viscosidad por caída de bola a  $100^{\circ}\text{C}$  fue inferior a  $50$  dPa.s. Después, se liberó el vacío con gas inerte, y la mezcla se enfrió a  $130^{\circ}\text{C}$ , y después la resina UP sólida así obtenida se transfirió a una mezcla de  $355$  g de estireno y  $0,07$  g de mono-t-butil hidroquinona y se disolvió a una temperatura inferior a  $80^{\circ}\text{C}$ . La viscosidad final de la resina alcanzada a  $23^{\circ}\text{C}$  fue  $640$  mPa.s, y el contenido de materia no volátil fue del  $64,5\%$  en peso.

Monitorización del curado

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

10 Para algunos de los Ejemplos y Ejemplos comparativos también se calculó la deriva del tiempo de gelificación (Gtd). Esto se hizo sobre la base de los tiempos de gelificación determinados en diferentes tiempos de curado de acuerdo con la fórmula 1:

$$Gtd = (T_{25 \rightarrow 35^\circ C \text{ en } y\text{-días}} - T_{25-35^\circ C \text{ después de mezclar}}) / T_{25 \rightarrow 35^\circ C \text{ después de mezclar}} \times 100\% \text{ (Fórmula 1)}$$

con "y" indicando el número de días después de mezclar.

Ejemplo 1a-c y Experimentos comparativos A-H

15 Las formulaciones se prepararon basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,24 g de disolución de naftenato de cobre (8% de cobre en forma de alcohol, 3 mmol Cu/Kg de resina) y 0,5 mmol (5 mmol/Kg de resina) de varios compuestos fenólicos. Después de agitar durante 5 minutos las mezclas se curaron a 25°C utilizando 3% de Butanox M 50 y el curado se monitorizó con el temporizador del gel. Los resultados se muestran en la Tabla 1

Tabla 1

Ejemplo Experimento	Compuesto	$T_{gel}$ (min)	$T_{pico}$ (min)	Temperatura máxima (°C)
1a	Ácido gálico	19,9	47,3	112
1b	Galato de propilo	18,4	47,1	112
A	1,2,4-bencenotriol	>1600*		
B	1,3,5-bencenotriol	>1600*		
C	Catecol	>1600*		
D	1,3-bencenodiol	>1600*		
E	t-butyl catecol	>1600*		
F	Fenol	>1600*		
G	Hidroquinona	>1600*		
H	ninguno	>1600*		

20 \*Todavía líquido después de 24 horas

Estos experimentos demuestran claramente que solo utilizando la combinación según la invención se puede obtener un buen curado.

Ejemplos 2a-f

25 Las formulaciones se prepararon basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,8 g de disolución de naftenato de cobre (10 mmol Cu/Kg de resina) y 0,5 mmol ( 5 mmol/Kg de resina) de compuestos de ácido gálico o de galato de propilo. Después de agitar durante 5 min las mezclas se curaron a 25°C utilizando de 1-3% de Butanox M50 y el curado se monitorizó con el temporizador de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Compuesto	Butanox M50 (%)	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>pico</sub> (min)	Temperatura máxima (°C)
2a	Ácido gálico	1	11,6	26,1	75
2b		2	11,2	35,1	84
2c		3	12,5	31,9	107
2d	Galato de propilo	1	16	35,8	63
2e		2	10,1	32,6	86
2f		3	8,5	30,4	103

Estos resultados muestran que el curado puede ajustarse utilizando diferentes cantidades de peróxido.

Ejemplos 3a-i

- 5 Las formulaciones se prepararon basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,24 g de disolución de naftenato de cobre (3 mmol Cu/Kg de resina) y 1 mmol (10 mmol/Kg de resina) de compuestos de ácido gálico o galato de propilo. Después de agitar durante 5 minutos las mezclas se curaron a 25°C utilizando un 3% de varios peróxidos y el curado se monitorizó con el temporizador de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Compuesto	peróxido	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>pico</sub> (min)	Temperatura máxima (°C)
3a	Ácido gálico	Butanox M50	19	51	60
3b		Trigonox 21	14,1	27,3	150
3c		Trigonox C	14,1	30,7	152
3d		Cyclonox LE50	18,8	44,4	84
3e	Galato de propilo	Butanox M50	21,9	44,6	123
3f		Trigonox 21	14,5	25,8	160
3g		Trigonox C	15,1	27,7	169
3h		Cyclonox LE50	27,1	48,2	99
3i		Peróxido de hidrógeno	9,8	20,5	54

10

Estos resultados demuestran que se pueden utilizar varios peróxidos en el sistema de curado según la invención.

Ejemplos 4a-i

- 15 Las formulaciones se prepararon basadas en 450 g de varias resinas, 50 g de estireno, 1,1 g de solución de naftenato de cobre, 1 g de compuestos de galato de propilo y opcionalmente 0,04 g de t-butil catecol como inhibidor. Después de agitar durante 5 minutos, 100 g de la mezcla se curaron a 25°C utilizando un 3% de butanox M50 y el curado se monitorizó con el temporizador de gel. Después de 63 días se curaron otros 100 g de la mezcla. Los resultados se muestran en la Tabla 4.



Tabla 4

Experimento	Resina	Inhibidor	T <sub>gel</sub> (min) t=0	T <sub>gel</sub> (min) t=63días	Deriva del tiempo de gelificación (%)
4a	Resina A	No	18,1	24,2	34
4b		Si	21,8	27,3	25
4c	Palatal P69-02	No	43,9	48,6	11
4d		Si	43,4	49,1	13
4e	Palatal P5-01	No	66,2	65,4	-1
4f		Si	78,8	69,6	-11
4g	Palatal P6-01	No	32,8	33,5	2
4h		Si	38,1	37,6	-1
4k	Synolite 8388-N-1	No	40	42,5	5
4l		Si	44,9	49	9

5 Para los Ejemplos de comparación, se repitieron 4b, 4d, 4f y 4h utilizando 3 mmol de cobalto por Kg de resina (en forma de octanoato de cobalto en líquido en vez de la mezcla de naftenato de cobre/galato de propilo). La deriva del tiempo de gelificación después de 49 días fue: 52% de Resina A, 50% de Palatal P69-02, 115% de Palatal P5-01 y 177% de Palatal P6.

10 Estos Ejemplos y los Experimentos comparativos demuestran claramente que se pueden curar múltiples resinas con el sistema según la invención. Además, los resultados demuestran que el empleo de la invención da como resultado resinas que muestran una baja deriva del tiempo de gelificación. Además, estos experimentos demuestran que el empleo de la invención todavía permite que las resinas se sintonicen utilizando inhibidores convencionales.

#### Ejemplo 5

15 Una formulación se preparó utilizando 100 g de resina A, 0,12 g de Cu (1,5 mmol/Kg), 0,1 g de galato de propilo (0,95 mmol/Kg) y 0,26 g de octanoato de potasio (10% en líquido, 6 mmol/Kg). Después de agitar durante 5 min, la mezcla se curó a 25°C utilizando un 2% de Butanox M50 y el curado se monitorizó con el temporizador de gel dando como resultado un tiempo de gelificación de 6 min, tiempo de pico de 11,5 min y una temperatura máxima de 120°C.

Teniendo en cuenta las bajas cantidades de cobre y galato de propilo, este resultado indica que el curado puede acelerarse aún más mediante la adición de un compuesto de potasio.

#### Ejemplos 6a y b

20 Una formulación se preparó utilizando 100 g de Synolite 8388-N-1, 6,60 g de estireno, 0,26 g de naftenato de cobre (8% de Cu), 0,64 g de disolución de galato de propilo (20% en 1,2-propilenglicol) y 0,66 g de N,N-dimetilacetoacetamida (80% en agua). Después de agitar durante 5 minutos, la mezcla se curó a 25°C utilizando un 2% de Butanox M50 y el curado se monitorizó con el temporizador de gel dando como resultado un tiempo de gelificación de 23,4 min, tiempo de pico de 44,2 min y una temperatura máxima de 102°C.

Un ejemplo similar sin la N,N-dimetilacetoacetamida dio como resultado un tiempo de gelificación de 29,2 minutos.

25 Estos ejemplos demuestran que el curado del sistema de curado según la invención se puede acelerar más utilizando una acetoacetamida.

#### Ejemplo 7

30 Una formulación se preparó utilizando 1000 g de Synolite 8388-N-1, 66 g de estireno, 2,66 g de naftenato de cobre (8% de Cu), 6,39 g de disolución de galato de propilo (20% en 1,2-propilenglicol) y 6,39 g de N,N-dietilacetoacetamida. Después de agitar durante 5 minutos, 100 g de esta mezcla se curaron a 25°C utilizando un 2% de Butanox M50 y el curado se monitorizó con el temporizador de gel dando como resultado un tiempo de

## ES 2 734 436 T3

gelificación de 32,8 minutos.

Después de 135 días se curaron otros 100 g utilizando un 2% de Butanox M-50 dando como resultado un tiempo de gelificación de 31,2 minutos. La correspondiente deriva del tiempo de gelificación después de 135 días de almacenamiento fue solo de -5%.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de resina pre-acelerada que comprende una resina de poliéster insaturado, caracterizado en que la composición comprende además
    - a. una sal de cobre, y
    - b. ácido gálico, galato de propilo, galato de metilo, galato de etilo o galato de isopropilo,
- 5 en una relación molar de cobre a ácido gálico, galato de propilo, galato de metilo, galato de etilo o galato de isopropilo de entre 30:1 a 1:100,
- y en donde el cobre está presente en una cantidad de más de 0,1 mmol/Kg de resina,
- y en donde la composición de resina contiene menos del 5% de agua en peso.
- 10 2. Una composición de resina según la reivindicación 1, caracterizada en que la sal de cobre es un carboxilato de cobre.
  3. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizada en que el cobre está presente en una cantidad menor de 1000 mmol/Kg de resina.
  - 15 4. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada en que el ácido gálico, galato de propilo, galato de metilo, galato de etilo o galato de isopropilo están presentes en una cantidad de al menos 0,1 mmol/Kg de resina.
  5. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizada en que el ácido gálico, galato de propilo, galato de metilo, galato de etilo o galato de isopropilo están presentes en una cantidad menor de 1000 mmol/Kg de resina.
  - 20 6. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada en que la composición comprende además un compuesto de potasio, preferiblemente un carboxilato de potasio.
  7. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizada en que la composición contiene menos de 1 mmol Co/Kg de sistema de resina primario.
  - 25 8. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada en que la composición comprende además un diluyente reactivo.
  9. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada en que la composición de resina contiene también un inhibidor seleccionado del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles y/o fenotiazinas.