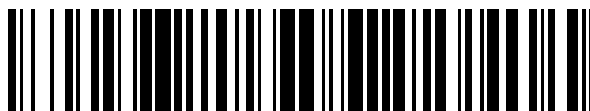


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 875**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)
C08K 5/50 (2006.01)
C08L 63/10 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15188174 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3002312**

54 Título: **Composiciones curables**

30 Prioridad:

02.10.2014 US 201462058716 P
18.09.2015 US 201514858604

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

27.12.2018

73 Titular/es:

REICHHOLD LLC 2 (100.0%)
1035 Swabia Court
Durham, NC 27703, US

72 Inventor/es:

NAVA, HILDEBERTO;
SCHRAMM, WILLIAM A. y
SKROBACKI, JAMES ANTHONY

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 694 875 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a aceleradores para el curado de resinas termoendurecibles en presencia de compuestos de metal, amonio cuaternario y/o sales de fosfonio, aminas terciarias y/o fosfinas e iniciadores de peróxido.

10

Antecedentes de la invención

Las resinas termoendurecibles que se usan en aplicaciones de moldeo por vaciado o de moldeo abierto o cerrado se curan normalmente mediante un proceso de polimerización de radicales libres. Entre los ejemplos de tal resina termoendurecible se incluyen resinas de poliéster no saturado, resinas de éster de vinilo y (met)acrilatos de uretano. La estructura principal de estas resinas o bien contienen grupos etilénicamente no saturados tales como fumarato o bien (met)acrilato y se disuelven en un monómero copolimerizable líquido tal como estireno, metacrilato de metilo o tolueno de vinilo. Tales resinas son líquidas en condiciones normales, aunque cuando se tratan con una fuente de radicales libres tales como un iniciador de peróxido orgánico en presencia de un promotor se reticulará rápidamente para formar una red reticulada termoestable dura. Tal proceso se usa en la producción de, por ejemplo, moldeos por vaciado, recubrimientos, adhesivos y artículos reforzados con fibra.

15

20

25

30

35

40

Entre los sistemas promotores comercialmente disponible para el curado ambiente de resinas termoestables se incluyen aceleradores o promotores usado junto con el iniciador e incluyen, por ejemplo, sales o metales escogidos entre litio, calcio, cobre, vanadio, circonio, titanio, níquel, hierro, sodio, potasio, magnesio, manganeso, bario y cobalto, junto con uno o más compuestos de ácidos orgánicos de alquilo, haluros, nitratos para formar un compuesto de coordinación. La elección del ion de metal o sales de metales depende de varios parámetros, tales como la actividad a temperaturas ambiente, posibles efectos de coloración, la toxicidad, estabilidad en el producto termoestable, precio y similares. Debe tenerse en cuenta que la actividad del ion de metal también depende del tipo de grupos de coordinación. Debido a su buen rendimiento a temperatura ambiente, los aceleradores que contienen cobalto son los copromotores más ampliamente usados. Sin embargo, una desventaja del cobalto es que se sospecha que los carboxilatos de cobalto tienen una alta toxicidad (carcinogenicidad). Por tanto, existe una demanda creciente en la industria de resinas termoestables de promotores que puedan proporcionar un curado adecuado sin comprometer el rendimiento de los productos resultantes.

Se ha proporcionado mucha atención últimamente a los sistemas termoestables que pueden curarse mediante polimerización de radicales libres junto con varios aceleradores. En particular, existe interés en aceleradores que están libres de cualquier sal de cobalto tal como carboxilatos de cobalto. Tales carboxilatos de cobalto se cree que tienen una elevada toxicidad (carcinogenicidad). Diversas patentes describen sistemas de promotores que no incluyen sales de cobalto y que son capaces de curar resinas termoestables y que se describen por ejemplo en las patentes US 8.039.559, WO 2005/047379 A1 y WO 2006/131295 A1.

45

50

55

Los documentos WO 2011/083309 A1 y WO 2011/124282 A1 describen la preparación de aceleradores basados en complejo de hierro/manganeso de ligandos donadores de nitrógeno de tridentato, tetrudentato, pentadentato o hexadentato. Estas publicaciones describen complejos de hierro de metal de manganeso capaces de curar poliésteres no saturados y ésteres de vinilo y no incluyen ninguna sal de cobalto. Los ligandos de nitrógeno están fabricados a partir de estructuras que presentan alguna complejidad en la preparación de sus estructuras químicas. Se requieren múltiples etapas en su preparación lo que hace que los productos sean más caros debido a sus problemas de fabricación.

También se conoce el uso de diversos complejos de cobre. Por ejemplo, La patente de Estados Unidos n.º 8.722.770 describe el curado de poliésteres no saturados y resinas de éster de vinilo mediante el uso de aceleradores que comprenden compuestos de cobre y compuestos de acetoacetamida en combinación con carboxilato de potasio con la influencia de un peróxido. Adicionalmente, también se incluye una sal de metal alcalino tal como un carboxilato de potasio.

60

La patente de Estados Unidos n.º 8.008.380 desvela agentes de complejación tales como trietanolamina y bupiridina y sales de metal seleccionado de magnesio, litio, manganeso, cobre, hierro y potasio con opcionalmente un disolvente. Adicionalmente, la solución de acelerador puede incluir estabilizantes tales como acetoacetamida de dietilo, acetoacetato de metilo, fosfato de trimetilo, fosfato de dibutilo y acetato de etilo.

La patente de Estados Unidos n.º 8.039.559 describe el curado de poliésteres no saturados y resinas de éster de vinilo usando aceleradores que comprenden un metal de transición seleccionado de cobre, hierro, manganeso o titanio y un compuesto de potasio en combinación con un compuesto 1,3-dioxo tal como acetona de acetilo.

65

La publicación de los EE.UU. n.º 2013/0033831 se refiere a un poliéster no saturado preacelerado o composición de resina de éster de vinilo que comprende un compuesto de cobre soluble y una amina aromática heterocíclica tal como imidazol y cuya composición de resina está esencialmente libre de cobalto. El cobre y las aminas heterocíclicas se añaden en una cantidad suficiente para acelerar un curado de peróxido. Adicionalmente, también se incorporan compuestos de 1,3-dioxo en las composiciones de acelerador.

las patentes de los Estados Unidos n.º 2.593.797; 2.740.765; 3.437.715 y 3.840.618 describen resinas de poliéster no saturado que contienen amonio cuaternario y sales de cobre que proporcionan período extendidos de almacenamiento para condiciones no catalizadas. Con la adición de un catalizador de polimerización y elevadas temperaturas, se proporcionan tiempos de curado cortos.

La patente de Estados Unidos n.º 3.091.936 describe composiciones resinosas termoestables capaces de curarse rápidamente usando sales de cobalto junto con aminas terciarias de N,N-dialquilario. La patente también describe la estabilización de la resina usando cobre y sales de amonio cuaternario.

El documento WO 2008/003500 A1 desvela una composición que comprende (I) una resina de poliéster no saturado o resina de éster de vinilo y (II) un compuesto de cobre (II) que es un carboxilato de cobre o un acetoacetato de cobre, al menos una base orgánica que contiene N seleccionada de un compuesto de amina y/o una sal de amonio y un compuesto de peróxido, en el que debe haber presente menos del 0,01 mmol de cobalto o el cobalto debe estar esencialmente ausente. Las composiciones muestran tiempos de gel rápidos.

Permanece la necesidad de tener complejos de metal que no incluyan cobalto para curar sistemas de resina termoestable mediante polimerización de radicales libres a temperatura ambiente o a temperaturas moderadas, con una procesabilidad excelente, sin comprometer sus propiedades mecánicas. También sería deseable proporcionar una resina termoestable que tenga un tiempo de gel estable durante un tiempo de vida especificado con variación mínima. Además, resultaría ventajoso tener un proceso eficaz que proporcionaría productos libres de componentes tóxicos o perjudiciales en los materiales termoestables resultantes.

Sumario de la invención

En la búsqueda de aceleradores alternativos y/o mejoradas para el curado de resinas termoestables en presencia de compuestos de metal, los inventores han encontrado sorprendentemente que las combinaciones de compuestos de cobre junto con sales de amonio o fosfonio, aminas terciarias o fosfinas e iniciadores de peróxido proporcionan una solución a uno o más de dichos problemas. Los aceleradores de la presente invención para el curado de resinas termoestables comprenden una combinación de los siguientes componentes: a) un complejo que contiene cobre, b) una sal de amonio o fosfonio cuaternario, c) una amina o fosfina terciaria, d) opcionalmente una sal de metal de transición y e) un iniciador de peróxido. Complejos que contienen cobre adecuados incluyen carboxilatos de cobre, acetatos de acetilo y complejos de bispidon. La(s) sal(es) de metal de transición opcional(es) pueden incluir metales tales como litio, calcio, vanadio, circonio, titanio, níquel, hierro, sodio, cobre, potasio, magnesio, manganeso y bario. Las sales de metal pueden proporcionarse como cloruros, bromuros, yoditas, nitratos, sulfatos, fosfatos, oxalatos, salicilatos, ácidos orgánicos de alquilo, otros carboxilatos, naftenatos y similares. Pueden incorporarse solos, en pares o con uno, dos o una mezcla de los anteriormente mencionados metales.

Los aceleradores de la invención proporcionan sistemas de resina termoestable con tiempos de gel inferiores a aproximadamente 60 minutos a temperaturas de entre aproximadamente 0 °C a aproximadamente 40 °C y lo más preferente entre temperaturas de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 25 °C. Como otro aspecto de la invención, los complejos libres de cobalto de la invención proporcionan un sistema de resina termoestable con una variación mínima de tiempo de a los aproximadamente 30 a aproximadamente 90 días o más tiempo.

El complejo libre de cobalto puede añadirse en varios modos distintos. Por ejemplo, componentes individuales de, o mezclas de componentes individuales de, la composición puede premezclarse para formar un complejo de sal de metal antes de añadirse a la composición de resina. Otra posibilidad es añadir los componentes individuales de la composición libre de cobalto, o combinaciones particulares de componentes individuales de la composición libre de cobalto, a la resina y forma del complejo de sal de metal in situ. El método más preferente dependerá del proceso de curado específico que se esté llevando a cabo.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

La invención se describe más completamente a continuación en el presente documento. Esta invención puede, sin embargo, incorporarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones que se muestran en el presente documento. En su lugar, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta divulgación será exhaustiva y completa y expresará plenamente el alcance de la invención para los expertos en la técnica.

La terminología usada en este documento es con el fin de describir realizaciones particulares únicamente y no pretende ser limitante de la invención. Como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "uno", "una", y "el" "la" pretenden incluir las formas plurales también, a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Se comprenderá además que los términos "comprende" y/o "que comprende", cuando se usan en la presente memoria descriptiva, especifican la presencia de los rasgos, número enteros, etapas, operaciones, elementos y/o componentes citados, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más otros rasgos, número enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "y/o" incluye cualquiera o todas las combinaciones de uno o más de los artículos enumerados asociados. Como se usa en el presente documento, el término "acelerador" o "promotor" incluye cualquiera o todas las combinaciones que puede indicar el complejo de metal, sales de metales, aminas o sales de amonio cuaternario. Como se usa en el presente documento, el término "coacelerador" o "copromotor" incluye cualquiera o todas las combinaciones y puede indicar aminas terciarias y/o sales de amonio cuaternario.

El término "aproximadamente", tal como se usa en el presente documento cuando se hace referencia a un valor medible tal como aunque no de forma limitante a, por ejemplo, un número de átomos de carbono, un periodo de tiempo, una temperatura o un número de días y similares, pretende comprender variaciones de $\pm 20\%$, $\pm 10\%$, $\pm 5\%$, $\pm 1\%$, $\pm 0,5\%$ o incluso $\pm 0,1\%$ de la cantidad especificada.

Salvo que se defina de otro modo, todos los términos (incluidos términos técnicos y científicos) utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entienda comúnmente un experto familiarizado con la técnica a la cual pertenece la presente invención. Se comprenderá además que los términos, tales como los que se definen en los diccionarios comúnmente usados, deben interpretarse como que tienen el significado que es consistente con su significado en el contexto de la técnica relevante y no se interpretarán en un sentido idealizado o demasiado oficial a menos que se defina expresamente de ese modo en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, la oración transicional "que consiste esencialmente en" (y variantes gramaticales) debe interpretarse como que comprende los materiales o etapas citados "y los que no afectan de forma importante la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s)" de la invención reivindicada. Véase, *En re Herz*, 537 F.2d 549, 551-52, 190 U.S.P.Q. 461, 463 (CCPA 1976) (énfasis en el original); véase también MPEP § 2111.03. Por tanto, el término "que consiste esencialmente en" tal como se usa en el presente documento no debe interpretarse como equivalente a "que comprende".

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, se proporcionan complejos libres de cobalto mejorados para el curado de resinas termoestables (es decir, aceleradores) que comprenden combinaciones de sales de metales de transición e iniciadores de peróxido que se ha encontrado sorprendentemente que proporcionan una solución a uno o más de dichos problemas. Los aceleradores de la presente invención para el curado de resinas termoestables, comprenden una combinación de los siguientes componentes: a) un complejo que contiene cobre, b) una sal de amonio o fosfonio cuaternaria, c) una amina o fosfina terciaria de arilalquilo, d) opcionalmente una sal de metal de transición y e) un iniciador de peróxido. La(s) sal(es) de metal de transición pueden incluir metales tales como litio, calcio, vanadio, circonio, titanio, níquel, hierro, sodio, cobre, potasio, magnesio, manganeso y bario. Las sales de metal pueden contenerse como cloruros, bromuros, yodatos, nitratos, sulfatos, fosfatos, oxalatos, salicilatos, ácidos orgánicos de alquilo, otros carboxilatos, naftenatos y similares. Pueden incorporarse solos, en pares o con uno, dos o una mezcla de los anteriormente mencionados metales.

"Alquilo" como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, se refiere a un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que puede contener de 1, 2, 3, 4, 5, 6 átomos de carbono a aproximadamente 10, 15, 20 o 25 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de alquilo incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, 3-metilhexilo, 2,2-dimetilpentilo, 2,3-dimetilpentilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y similares. "Alquilo inferior" tal como se usa en el presente documento, es un subconjunto de alquilo, en algunas realizaciones preferentes y se refiere a un grupo de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de alquilo inferior incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, y similares. El término "alquilo" o "alquilo inferior" pretende incluir alquilo o alquilo inferior tanto sustituido como no sustituido a menos que se indique de otro modo y estos grupos pueden sustituirse con grupos seleccionados entre halo, alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilalquilo, heterociclo, heterocicloalquilo, hidroxilo, alcoxi (creando, de este modo, un polialcoxi tal como polietilenglicol), alqueniloxi, alquiniloxi, haloalcoxi, cicloalcoxi, cicloalquilalquiloxi, ariloxi, arilalquiloxi, heterociclooxi, heterocicloalquiloxi, mercapto, alquil-S(O)_m, haloalquil-S(O)_m, alquenil-S(O)_m, alquinil-S(O)_m, cicloalquil-S(O)_m, cicloalquilalquil-S(O)_m, aril-S(O)_m, arilalquil-S(O)_m, heterociclo-S(O)_m, heterocicloalquil-S(O)_m, amino, carboxi, alquilamino, alquenilamino, alquinilamino, haloalquilamino, cicloalquilamino, cicloalquilalquilamino, arilamino, arilalquilamino, heterocicloamino, heterocicloalquilamino, amino disustituido, acilamino, aciloxi, éster, amida, sulfonamida, urea, alcoxiacilamino, aminoaciloxi, nitro o ciano en donde m= 0, 1, 2 o 3.

"Alquenilo" como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, se refiere a un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que contiene de 1, 2, 3, 4, 5, 6 átomos de carbono a aproximadamente 10, 15, 20 átomos

de carbono (o en alqueno inferior aproximadamente de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono) que incluyen de 1 a 4 enlaces dobles en la cadena normal. Los ejemplos representativos de alqueno incluyen, pero sin limitación, vinilo, 2-propeno, 3-butenilo, 2-butenilo, 4-penteno, 3-penteno, 2-hexeno, 3-hexeno, 2,4-heptadieno y similares. El término "alqueno" o "alqueno inferior" pretende incluir alqueno o alqueno inferior tanto sustituido como no sustituido a menos que se indique de otro modo y estos grupos pueden sustituirse con grupos tal como se ha descrito en conexión con alquilo y alquilo inferior anteriores.

"Alquino" como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, se refiere a un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que puede contener de 1, 2, 3, 4, 5, 6 átomos de carbono a aproximadamente 10, 15, 20 átomos de carbono (o en alquino inferior de 1 a 4 átomos de carbono) que incluyen 1 enlace triple en la cadena normal. Los ejemplos representativos de alquino incluyen, pero sin limitación, 2-propino, 3-butinilo, 2-butinilo, 4-pentinilo, 3-pentinilo y similares. El término "alquino" o "alquino inferior" pretende incluir alquino o alquino inferior tanto sustituido como no sustituido a menos que se indique de otro modo y estos grupos pueden sustituirse con los mismos grupos tal como se han indicado en conexión con alquilo y alquilo inferior anteriores.

"Ariolo" como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, se refiere a un sistema de anillo carbocíclico monocíclico o un sistema de anillo fundido carbocíclico bicíclico que puede tener uno o más anillos aromáticos. Los ejemplos representativos de ariolo incluyen, azuleno, indano, indeno, nafto, fenilo, tetrahidronafto y similares. El término "ariolo" pretende incluir ariolo tanto sustituido como no sustituido a menos que se indique de otro modo y estos grupos pueden sustituirse con los mismos grupos tal como se han indicado en conexión con alquilo y alquilo inferior anteriores.

"Ariolalquilo" como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, se refiere a un grupo ariolo, como se define en el presente documento, unido al resto molecular parental a través de un grupo alquilo, como se define en el presente documento. Los ejemplos representativos de ariolalquilo incluyen, pero sin limitación, bencilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, 2-naft-2-iletilo y similares.

En otra realización de la invención, se proporcionan sistemas de resina termoestable con tiempos de gel inferiores a aproximadamente 60 minutos a temperaturas de entre aproximadamente 0 °C a aproximadamente 40 °C y lo más preferente entre temperaturas de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 25 °C.

Normalmente, el tiempo del gel de las resinas termoestables puede variar después de un día a varias semanas o meses. También es deseable que las resinas termoestables que contienen vinilo mantengan un tiempo de gel estable durante un tiempo de vida especificado con variación mínima. Como otro aspecto de la invención, se proporciona un sistema de resina termoestable con una variación mínima de tiempo de gel de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 días o más tiempo.

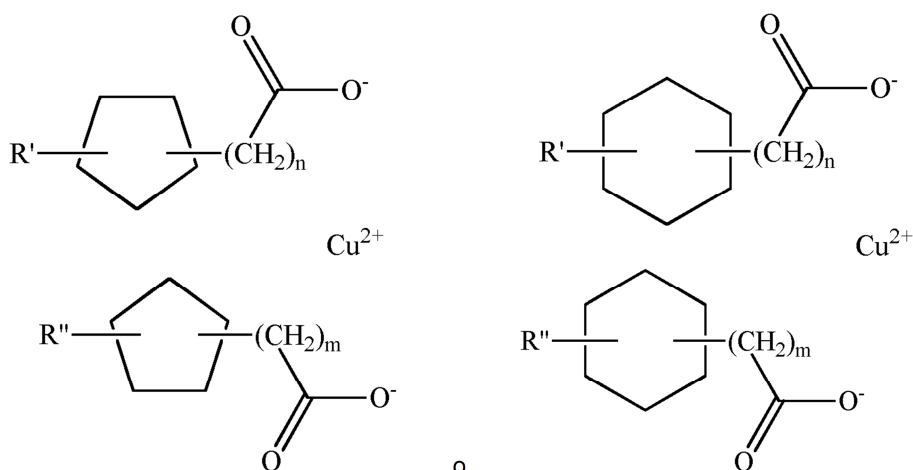
En una realización, los complejos que contienen cobre de la invención pueden proceder de reacciones de cobre con ácidos orgánicos de alquilo, carboxilatos y naftenatos preparados de acuerdo con la patente de Estados Unidos n.º 5.859.267.

En una realización, el complejo que contiene cobre es:

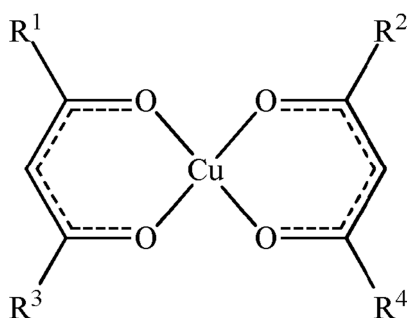


en la que R puede ser H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquino lineal sustituido o no sustituido, alquino ramificado sustituido o no sustituido, ariolo sustituido o no sustituido o alquilarlo sustituido o no sustituido.

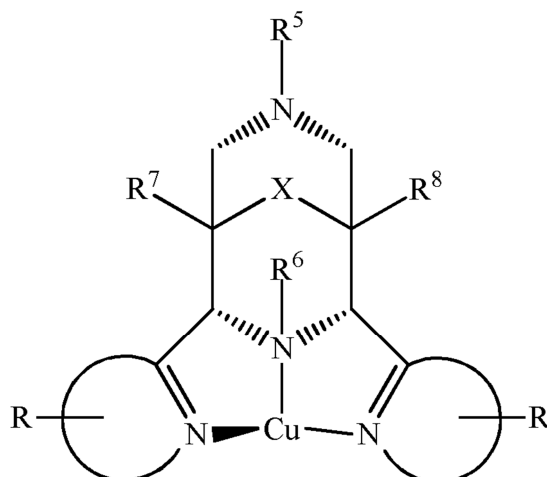
En otra realización, el complejo que contiene cobre puede ser un naftenato. Los naftenatos pueden ser una mezcla de diversos ácidos carboxílicos de ciclopentilo y ciclohexilo o ácidos carboxílicos cicloalifáticos, de un peso molecular de aproximadamente 120 daltons a bien por encima de los aproximadamente 700 daltons. En general, la mayoría de ácidos nafténicos tienen una estructura principal de carbono con aproximadamente de 9 a aproximadamente 20 carbonos. En algunas realizaciones, los ácidos nafténicos tienen una estructura principal de carbono de aproximadamente 10 a aproximadamente 16 carbonos. En algunas realizaciones, los naftenatos pueden ser, por ejemplo:



- 5 en la que m y n pueden ser independientemente un número entero de 0 o superior, por ejemplo, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 20 o superior y R' y R'' pueden ser independientemente H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquino lineal sustituido o no sustituido, alquino ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido.
- 10 Como alternativa, en otra realización más, el complejo que contiene cobre puede proporcionarse como complejos de acetato de acetilo tal como se describe en la Patente de EE.UU. n.º 4.138.385. por ejemplo:



- 15 en la que R¹, R², cada uno de R³ y R⁴ puede ser independientemente H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquino lineal sustituido o no sustituido, alquino ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido.
- 20 En otra realización más, el complejo que contiene cobre puede proporcionarse como complejos de bispidon, por ejemplo:



en la que R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente: un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición; un alquilo C₁-C₂₂ sustituido o sin no sustituido; un arilo C₆-C₁₀, en el que al menos uno de R⁵ y R⁶ es un grupo de hidrocarburo no aromático, siendo el grupo de hidrocarburo no aromático una cadena de alquilo C₈-C₂₂, R⁷ y R⁸ son independientemente: H; alquilo C₁-C₄; fenilo; grupos de extracción de electrones; y productos reducidos y derivados de los mismos, X se selecciona entre: C=O; un derivado de cetil de C=O; un derivado de tiocetal de C=O; y -[C(R⁷)₂]_y-, en el que y es 0 o 1 y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente de entre H, OH, O-alquilo C₁-C₂₄, O-bencilo, O-(C=O)-alquilo C₁-C₂₄ y alquilo C₁-C₂₄, y en el que R con cada uno independientemente alquilo C₁-C₄, por ejemplo, tal como los descritos en las publicaciones de patente WO 2005/042532; WO 2011/083309; y los documentos WO2011/124282, cuyas divulgaciones se han incorporado por referencia en su totalidad al presente documento.

Los complejos que contienen cobre también pueden incluir sales de cobre contenidas como cloruros, bromuros, yoditas, nitratos, sulfatos, fosfatos, oxalatos, salicilatos y similares. Pueden incorporarse solos, en pares o con uno, dos o una mezcla de los anteriormente mencionados metales.

Preferentemente, el complejo que contiene cobre añadido a la resina puede encontrarse en el intervalo del 0,0001 al aproximadamente 3,0 por ciento basándose en el peso de la resina. Más preferentemente, a cantidad del complejo que contiene cobre añadido a la resina puede encontrarse en el intervalo del 0,0005 al aproximadamente 0,5 por ciento en peso asándose en el peso de la resina. El nivel de complejo que contiene cobre añadido a la resina y opcionalmente una sal de metal de transición libre de cobalto puede depender del tiempo del gel y curado final deseado de la resina termoestable. El complejo que contiene cobre también incluye una sal de amonio o fosfonio y una amina terciaria o fosfina usada como copromotores para curar los sistemas de resina. Las sales de amonio pueden, por ejemplo, incluir, pero sin limitación, cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, hidrogenosulfato de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio, hidrogenosulfato de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltributilamonio, bromuro de benciltributilamonio, hidrogenosulfato de benciltributilamonio, otros ejemplos de sales de amonio cuaternario se describen en las patentes de Estados Unidos N.º 2.593.797; 2.740.765; 3.437.715 y 3.840.618. También pueden emplearse mezclas de los anteriores.

Los compuestos que contienen fosfonio de la presente invención también pueden usarse como parte del sistema de promoción para curar resinas termoestables. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, trifenilfosfina, fosfina de tributilo, acetato de tributilfosfonio, bromuro de tributilfosfonio, cloruro de tributilfosfonio, fluoruro de tributilfosfonio, yoduro de tributilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, acetato de tetrafenilfosfonio y sales de fosfina tales como las descritas en la Patente de EE.UU. n.º 4.310.708 y solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 14/229.517

Pueden usarse varias aminas terciarias, a menudo aminas de alquilarilo en combinación con las sales de metal tales como anilina de N,N-dimetilo, anilina de N,N-dietilo, acetoacetamida de N,N-dimetilo, p-toluidina de N,N-dimetilo, tritilamina, trietanolamina y aminas aromáticas terciarias. También pueden incorporarse otras aminas grasas terciarias tales como aminas etoxiladas derivadas de coco, soja, sebo o aminas de estearilo. Otros aceleradores que también pueden añadirse incluyen, pero sin limitación, 1,3-dicetonas tales como acetilacetona, benzilacetona y similares. Ejemplos de la variedad de compuestos de mercapto que pueden usarse en esta invención son tal como siguen: mecaptobenzotiazol (MBT), n-dodecilmercaptano, n-octadecilmercaptano, dimercaptano de d-limoneno, 3-mercaptopropionato de metilo, 2-mercapto etil palmitato, mercaptosuccinato de dibutilo, mercaptobenzotiazolato férreo y mercaptobenzotiazolato cúprico y similares. También pueden incorporarse tioureas en la composición tales como 1,3-Di-o-tolil-2-tiourea, 1,3-Di-p-tolil-2-tiourea, 1,3-Di-tert-butil-2-tiourea, 1,3-Dialil-2-tiourea, 1,3-Dibencil-2-tiourea, 1-(3-piridil)-2-tiourea, 1-butil-2-tiourea, 1-butil-3-fenil-2-tiourea, acetiltiourea, tetrametiltiourea, tiourea, N-etiltiourea, N,N'-dibutiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-dimetiltiourea, N,N'-difeniltiourea, N,N'-difeniltiourea, N-feniltiourea. Los ejemplos de tioureas se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.338.876; 3.970.505; 4.569.976; 7.173.074; 7.498.367. Se pueden emplear mezclas de los anteriores.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, los poliésteres no saturados se preparan mediante la condensación del ácido policarboxílico o anhídridos con alcoholes polihídricos con una atmósfera de nitrógeno. Anhídridos que pueden emplearse en la fabricación son preferentemente cíclicos o acíclicos, saturados o no saturados. En un anhídrido cíclico, la funcionalidad del anhídrido se contiene dentro de un anillo, tal como un anhídrido ftálico y anhídrido maleico. Los anhídridos "saturados" no contienen ninguna insaturación etilénica, aunque pueden contener anillos aromáticos. Anhídrido ftálico y anhídrido succínico son ejemplos de anhídridos saturados. Los anhídridos "no saturados" contienen insaturación etilénica. Esta insaturación se incorpora normalmente en los intermediarios que contienen hidroxilo y forma parte de la reticulación de la resina termoestable. Ejemplos incluyen anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares.

Los ejemplos específicos de anhídridos adecuados incluyen, pero sin limitación, anhídrido propiónico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido succínico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico y derivados sustituidos con arilo, alquilo y halógeno de los anteriores. Se pueden emplear mezclas de estos anhídridos. Puede incluirse ácido monocarboxílico tal como ácido benzoico, ácido

monocarboxílico de ciclohexano, ácido crotonico y similares. La selección de las cantidades de ácido monocarboxílico y anhídrido que pueden usarse puede determinarse por el usuario final y pueden depender, por ejemplo, de los tipos de propiedades físicas o grado de reticulación que se desee.

5 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos incluyen, pero sin limitación, ácido fumárico, ácidos isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azeálico, ácido malónico, ácidos succínicos de alqueno tales como ácido n-dodecenilsuccínico, ácido docecilsuccínico, ácido octadecenilsuccínico y anhídridos de los mismos. También pueden emplearse los ésteres de alquilo inferior de cualquiera de los anteriores. Las mezclas de cualquiera de los anteriores son adecuadas.

10 Adicionalmente, pueden emplearse ácidos polibásicos o anhídridos de los mismos, que no tengan menos de tres grupos de ácido carboxílico. Tales compuestos incluyen ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexano tricarboxílico, ácido 2,5,7-naftaleno tricarboxílico, ácido 1,2,4-naftaleno tricarboxílico, ácido 1,3,4-butano tricarboxílico, ácido 1,2,5-hexano tricarboxílico, 1,3-dicarboxil-2-metil-2-carboximetilpropano, tetracarboximetil)metano, ácido 1,2,7,8-octano tetracarboxílico y mezclas de los mismos.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, puede usarse una amplia gama de alcoholes polihídricos en el método de la invención, la selección de los cuales puede determinarse por un experto en la técnica. Es preferente que estos alcoholes tengan uno puntos de ebullición suficientemente elevados de modo que ellos mismos y sus ésteres correspondientes formados a partir de los mismos no se volatilicen ni pierdan con la condición de reacción. Los alcoholes pueden incluir, pero sin limitación, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, dibromoneopentildioli, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3 pentadiol, 2-butil-2etil-1,3-propanodiol, bisfenol polietoxilado "A", bisfenol polipropoxilado "A", 1,4-ciclohexanodimetanol, dialiléster de trimetilolpropano, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3 hexanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol hidrogenado "A", 1,4-ciclohexanol, aductos de óxido de etileno de bisfenoles, aductos de óxido de propileno de bisfenoles, sorbitol, 1,2,3,6-hexatetrol, 1,4-sorbitán, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarosa, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentanotriol, glicerol, 2-metil-propanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, etano de trimetilol, propano de trimetilol y benceno de 1,3,5-trihidroexietilo. También se pueden emplear intermediarios que contienen halógeno o fósforo de los anteriores. Se pueden emplear mezclas de los anteriores alcoholes.

Opcionalmente, se pueden incluir alcoholes monofuncionales como una opción para modificar la densidad de reticulación de la resina termoestable. Los monoalcoholes incluyen, pero sin limitación, n-butanol, n-hexanol, octanol, undecanol, dodecanol, ciclohexilmetanol, alcohol bencílico, fenoxi etanol, monoalcoholes de alquilo y arilo y similares.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, las resinas de dicitropentadieno (DCPD) usadas en esta invención son conocidas por el experto en la técnica. Estas resinas son normalmente resinas de poliéster de DCPD y derivados que pueden fabricarse de acuerdo con diversos procedimientos aceptados. Como ejemplo, estas resinas pueden fabricarse haciendo reaccionar DCPD, ácidos dicarboxílicos etilénicamente no saturados y compuestos que tienen dos grupos en los que cada uno contiene un átomo de hidrógeno reactivo que es reactivo con grupos de ácido carboxílico. Las resinas de DCPD fabricadas a partir de DCPD, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácidos isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, agua y glicol tal como, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, dipropilenglicol y politetrametilenglicol, son particularmente preferentes para los fines de la invención. La resina de DCPD puede incluir también segmentos de ácido nádico que pueden prepararse in situ a partir de la reacción de anhídrido de pentadieno y maleico o añadirse en su forma anhídrida durante la preparación del poliéster. Ejemplos sobre la preparación de resinas de poliéster no saturado de DCPD pueden encontrarse en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.883.612 y 3.986.922.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, se pueden emplear diversas cantidades de la relación equivalente de peso del ácido policarboxílico o anhídrido con respecto a los alcoholes polihídricos. Preferentemente, la relación equivalente de peso de ácido policarboxílico o anhídrido con respecto a alcoholes polihídricos varía de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10 y más preferentemente de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:2,5.

También pueden incluirse inhibidores de la polimerización en la mezcla de polimerización tal como fenotiazina, fenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-metil fenol, hidroquinona (HQ), toluhidroquinona (THQ), bisfenol "A" (BPA), antimonió de tifenilo, naftoquinona (NQ), p-benzoquinona (p-BQ), hidroxitolueno butilado (BHT), hidroquinona monometil éter (HQMME), 4-etoxifenol, 4-propoxifenol e isómeros de propilo de los mismos, hidroquinona de butilo monotericiaria (MTBHQ), hidroquinona de butilo ditericiaria (DTBHQ), catecol de butilo terciario (TBC), 1,2-dihidroxibenceno, 2,5-diclorohidroquinona, 2-acetilhidroquinona, 1,4-dimercaptobenceno, 2,3,5-trimetilhidroquinona, 2-aminofenol, 2-N,N-dimetilaminofenol, catecol, 2,3-dihidroxiacetofenona, pirogalol, 2-metiltiofenol u otros fenoles sustituidos o no sustituidos y mezclas de los anteriores.

Otros inhibidores de la polimerización pueden incluir compuestos de nitroxilo con impedimentos estéricos estable tal como N,N-di-*terc*-butilnitroxido; N,N-di-*terc*-amilnitroxido; N-*terc*-butil-2-metil-1-fenil-propilnitroxido; N-*terc*-butil-1-dietil fosfono-2,2-dimetil propil nitroxido; 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-hidroxil-

2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-dimetilamino-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-etanoilo-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 2,2,5,5-tetrametilpirrolidinilo; 3-amino-2,2,5,5-tetrametilpirrolidinilo; 2,2,4,4-tetrametil-1-oxa-3-azaciclopentil-3-oxi; ácido 2,2,4,4-tetrametil-1-oxa-3-pirrolinil-1-oxi-3-carboxílico; 2,2,3,3,5,5,6,6-octametil-1,4-diazaciclohexil-1,4-dioxi; 4-bromo-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-cloro-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-yodo-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-fluoro-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-ciano-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-carboxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-carbometoxi-2,2,6,6-tetrametil -1-piperidinilo; 4-carboxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-ciano-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-metil-2,2,6,6-tetrametil -1-piperidinilo; 4-carboxi-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo; 4-hidroxi-4-(1-hidroxipropil)-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo; 4-metil-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridinilo y similares. Inhibidores con impedimentos estéricos estables útiles adicionales se describen en las publicaciones de patente WO 01/40404 A1, WO 01/40149 A2, WO 01/42313 A1, las patentes de los Estados Unidos n.º 4.141.883; 6.200.460 B1; y 5.728.872.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, pueden emplearse diversas cantidades de inhibidores. Preferentemente, los inhibidores varían aproximadamente del 0,0001 a aproximadamente el 0,5 por ciento basándose en el peso de los reactivos y, más preferentemente, aproximadamente del 0,001 a aproximadamente el 0,1 por ciento en peso. Pueden añadirse solos o como mezclas.

De acuerdo con algunas realizaciones, las resinas de éster de vinilo de la presente invención se preparan mediante la reacción entre el ácido orgánico que contiene vinilo tal como ácido metacrílico y un epóxido que contiene intermediario en presencia de un catalizador. Puede usarse cualquier número de epóxido(s) para el fin de la invención. Preferentemente, el/los poliepóxido(s) incluye(n), pero sin limitación, metacrilato de glicidilo, poliésteres de glicidilo de tanto alcoholes polihídricos como fenoles polihídricos, epoxi de bisfenol A, epoxi de bisfenol F, éster de glicidilo de ácido neodecanoico, resinas epoxi retardantes de la llama a base de tetrabromo de bisfenol A, novolacs de epoxi, ácidos grasos epoxidizados o ácidos de aceite secante, diolefinas epoxidizadas, ésteres de ácidos no saturados epoxidizados así como poliésteres no saturados epoxidizados. Se pueden emplear mezclas de los anteriores. Los poliepóxidos pueden ser monoméricos o poliméricos. Poliepóxidos particularmente preferentes son los ésteres de glicidilo de alcoholes polihídricos o fenoles polihídricos que tienen pesos equivalentes por grupos epóxido que varían de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.500, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000.

El contenido epoxi puede usarse en cantidades variantes de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención. Como ejemplo, un epóxido se puede hacer reaccionar con un ácido en una proporción de aproximadamente 1 equivalente de epóxido por equivalente de ácido. El epóxido puede usarse variando de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 55 por ciento basándose en el peso de los reactivos. Preferentemente, el intermediario de epoxi se usa en una cantidad que varía de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento en peso.

En la reacción del epoxi y el ácido no saturado de vinilo, se usa un catalizador para catalizar la reacción. Puede emplearse un número de catalizadores para este fin. Catalizadores ilustrativos incluyen, pero sin limitación, sales de organofosfonio y aminas terciarias tales como 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol [DMP-30] y similares. Pueden usarse aminas terciarias y sales de amonio cuaternario. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, hidrogenosulfato de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio, hidrogenosulfato de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltributilamonio, bromuro de benciltributilamonio, hidrogenosulfato de benciltributilamonio, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[4.3.0]-noneno-(5), 2-metilimidazol, piperidina, morfolina, trietilamina, amina de tributilo y similares. También pueden emplearse mezclas de los anteriores.

También pueden usarse compuestos que contienen fósforo como catalizador que implica el epóxido. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, trifenilfosfina, fosfina de tributilo, acetato de tributilfosfonio, bromuro de tributilfosfonio, cloruro de tributilfosfonio, fluoruro de tributilfosfonio, yoduro de tributilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, acetato de tetrafenilfosfonio y sales de fosfina tales como las que se describen en la patente de Estados Unidos N.º 4.310.708, cuyas divulgación se incorpora por referencia en su totalidad al presente documento.

La reacción que implica el epóxido se lleva a cabo preferentemente en una temperatura que varía de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C y más preferentemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C.

Los (met)acrilatos de uretano también son útiles en la presente invención para la preparación de productos termoestables curados. Los compuestos son normalmente los productos de reacción de polioles en los que los grupos hidroxilo se hacen reaccionar en primer lugar con un diisocianato usando un equivalente de diisocianato por grupo hidroxilo y los grupos libres de isocianato se hacen reaccionar con un éster de hidroxialquilo de ácido acrílico o metacrílico. El alcohol polihídrico adecuado para la preparación del poli(acrilato) de uretano normalmente contiene al menos dos átomos de carbono y puede contener de 2 a 4, inclusive, grupos hidroxilo. Se incluyen polioles a base del éster de policaprolactona de un alcohol polihídrico tal como el que se describe en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3.169.945. También se pueden usar polioles no saturados tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos N.º 3.929.929 y 4.182.830.

Los diisocianatos adecuados para la preparación del poli(acrilato de uretano) son bien conocidos en la técnica e incluyen diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Tales isocianatos pueden extraerse con pequeñas cantidades de glicoles para disminuir su punto de fusión y proporcionar un isocianato líquido. Los ésteres de hidroxialquilo adecuados para la reacción final con el poliisocianato formado a partir del poli(ol) y el diisocianato se ilustran mediante hidroxiacrilato, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.

Otros componentes se pueden emplear de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos de componentes incluyen, pero sin limitación, inhibidores de la polimerización, secuestrantes de radicales libres y antioxidantes. Las resinas termoestables de la invención pueden usarse en combinación con otras resinas termoestables tales como poliésteres, ésteres de vinilo, (met)acrilatos de poliuretano y componentes monoméricos adecuados para formar una resina líquida. La resina líquida puede emplearse, por ejemplo, como una resina de laminado, resina de moldeado o una resina de revestimiento gelatinoso sobre un sustrato adecuado. Puede emplearse un número de sustratos tales como, por ejemplo, una embarcación marina, un vehículo o un avión.

También puede incluirse un monómero de vinilo como diluyente con el poliéster no saturado, éster de vinilo y (met)acrilato de poliuretano. Monómeros adecuados pueden incluir aquellos tales como, por ejemplo, estireno y derivados de estireno tales como alfa-metil estireno, p-metil estireno, divinil benceno, divinil tolueno, etil estireno, vinil tolueno, *terc*-butil estireno, monocloro estireno, dicloroestireno, tricloroestireno, bromoestireno, dibromoestireno, tribromoestireno, fluoroestireno, difluoroestireno, trifluoroestireno, tetrafluoroestireno y pentafluoroestireno, alquiestirenos halogenados tales como clorometilestireno, alcoxiestirenos tales como parametoxi estireno. Puede usarse compuestos monosaturados solos o en combinación.

Otros monómeros que se pueden usar incluyen compuestos alílicos que contienen más de un grupo alilo por molécula. Por ejemplo, ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, maleato de dialilo, trialilmelitato, trialilmesato, trialilisocianurato, trialilcianurato y productos de polimerización parcial preparados a partir de los mismos.

Otros compuestos no saturados también incluyen (met)acrilatos y acrilamidas. Por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de ciclohexanol, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y mezclas de los mismos.

Se puede usar cualquier acrilato polifuncional adecuado en la composición de resina. Tales compuestos incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetra(met)acrilato de trimetilolmetano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, di(met)acrilatos de fenol polihídrico etoxilado que contienen de 1 a 30 unidades de óxido de etileno por grupo OH en el fenol, di(met)acrilatos de fenol polihídrico propoxilado y di(met)acrilatos que contienen de 1 a 30 grupos de óxido de propileno por grupos OH en el fenol. Ejemplos de algunos fenoles di- y poli-hídricos incluyen catecol; resorcinol; hidroquinona; 4,4'-bifenol; 4,4'-isopropilidenebis(o-cresol); 4,4'-isopropilidenebis(2-fenil fenol); alquilidenofenoles tales como bisfenol "A"; pirogalol; floroglucinol; dioles de naftaleno; fenol; resinas de formaldehído; resinas de resorcinol/formaldehído; resinas de fenol/resorcinol/formaldehído. También se pueden emplear intermediarios que contienen halógeno o fósforo de los anteriores. También se pueden emplear mezclas de los anteriores mono-, di- y poli (met)acrilatos.

Los sistemas de resina termoestable líquida y/o sus mezclas pueden incluir un iniciador para ayudar en el curado (reticulación) de la resina. Puede emplearse un número de iniciadores, tales como, por ejemplo, un peróxido orgánico. Peróxidos orgánicos ilustrativos que pueden usarse incluyen, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno; peróxido de metil etil cetona; peróxido de benzoilo; peróxido de 2,4-pentanodiona; 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimerilhexano; peroxibenzoato de *terc*-butilo; perftalato de di-*terc*-butilo; peróxido de dicumilo; 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butilperóxido)hexano; 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butilperoxi)hexano; bis(*terc*-butilperoxiisopropil)benzeno; peróxido de di-*terc*-butilo; 1,1-di(*terc*-amilperoxi)-ciclohexano; 1,1-di-(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-di-(*terc*-butil-peroxi)-ciclohexano; 2,2-di-(*terc*-butylperoxy)butane; n-butyl-4,4-di(*terc*-butilperoxi)valerato; etil-3,3-di-(*terc*-amilperoxi)butirato; etil-3,3-di(*terc*-butilperoxi)-butirato; t-butyl peroxi-neodecanoato; di-(4-5-butyl-ciclohexil)-peroxidicarbonato; peróxido de laurilo; 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil-hexanoil peroxi) hexano; peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo; 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo); 2,2'-azobis(2,4-metilbutanonitrilo); y similares. Se puede emplear cualquier mezcla de los anteriores. El agente se emplea preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 3,0 por ciento basándose en el peso de la resina espesada, más preferentemente de aproximadamente el 0,5 al 1,5 por ciento en peso y lo más preferentemente del 0,5 al 1,25 por ciento en peso.

Los aceleradores de la presente invención para el curado de resinas termoestables, comprenden una combinación de los siguientes componentes: a) un complejo que contiene cobre, b) una sal de amonio o fosfonio, c) una amina o fosfina terciaria de arilalquilo, d) opcionalmente una sal de metal de transición y e) un iniciador de peróxido. Las sales de metal pueden contenerse como cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, sulfatos, fosfatos, oxalatos, salicilatos, ácidos orgánicos de alquilo, otros carboxilatos, naftenatos y similares. Pueden incorporarse solos, en pares o con uno, dos o una mezcla de los anteriormente mencionados metales. Esto significa, por ejemplo, un tipo de metal de transición pero distinta coordinación de iones o ligandos; iones de metal de transición distintos y un tipo de iones o ligandos de coordinación; y combinaciones de estos. El acelerador puede añadirse en varios modos distintos. Por ejemplo, componentes individuales de, o mezclas de algunos o todos los componentes individuales de,

el acelerador puede premezclarse para formar un complejo de sal de metal antes de añadirse a la composición de resina. Otra posibilidad es añadir los componentes individuales de la composición de acelerador, o combinaciones particulares de componentes individuales de la composición de acelerador, a la resina y forma del complejo de metal in situ. Sin embargo, otra posibilidad es añadir uno o más componentes individuales de la composición de acelerador a la resina termoestable antes de su uso, en la que ya hay presente uno o más de los componentes individuales de la composición de acelerador. En algunas realizaciones, el componente individual del acelerador se añade a la resina termoestable antes de su uso y para iniciar el curado es el iniciador de peróxido, y los componentes restantes del acelerador ya están presentes en la resina termoestable. El método más preferente dependerá del proceso de curado específico que se esté llevando a cabo. Ejemplos de sales de metales se describen, por ejemplo, en las publicaciones de patente WO 90/12824 A1, WO 03/093384 A1 y la Patente de Estados Unidos N.º 8.039.559 B2.

También pueden incluirse compuestos retardantes de la llama en la presente invención tales como los que se describen en numerosas publicaciones y patentes conocidas a los expertos en la técnica. Composiciones retardantes de la llama útiles en la formulación son, por ejemplo, compuestos retardantes de la llama bromados. Compuestos retardantes de la llama bromados preferentes incluyen, por ejemplo, 1,3,5-tris(2,4,6-tribromofenoxi)triazina, poliestireno bromado, ciclodecano bromado, éter de diglicidilo de bisfenol-A bromado, ésteres de fosfato de alquilo o arilo o mezclado aromático-alifático tales como trifenilo, tricresil fosfato, difenil-(2-etilhexil)fosfato, tri(2-cloroisopropil)fosfato, tritilfosfato, fosfato de tri-n-butilo, fosfato de tri-isobutilo, fosfato de di-n-butilo, tris(alifenilfosfato), tris(2-metoxi-4-alilfosfato), tris(2-propilfenil)fosfato, tri(4-vinilfenil)fosfato, bis(difenilfosfato éster)s de bisfenoles tales como bisfenol-A, resorcinol o hidroquinona, resorcinol bis(2,6-dixilfenilfosfato), bis(difenilfosforamida)s, fosfonatos tales como dimetilmetil fosfonato, fosfonato de dimetilpropilo, fosfitas tales como dimetil fosfita, fosfito de dietilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, fosfitas de metal, fosfitas de metal inorgánico, fósforo rojo, polifosfato de amonio y similares, y mezclas de los mismos.

La adición de fibra(s) proporciona un medio para reforzar y endurecer la composición curada polimerizada que forma el sustrato. Los tipos usados a menudo son: cristales o polímero inorgánicos, por ejemplo, fibra de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de sílice, cerámicas fibrosas, por ejemplo, alúmina-sílice (fibras de cerámica refractaria); fibras de boro, carburo de silicio, filamentos o monofilamento de carburo de silicio, fibras de óxidos de metal, incluidas alúmina-bórico-sílice, alúmina-cromo-sílice, circonia-sílice y otros.

fibras de polímero orgánico, por ejemplo, carbono fibroso, grafito fibroso, acetatos, acrílicos (incluidos acrilonitrilo), poliamidas alifáticas (por ejemplo, nailon), poliamidas aromáticas, olefinas (por ejemplo, polipropilenos, poliésteres, polietilenos de peso molecular ultraelevado), poliuretanos (por ejemplo, Spandex), alfa-celulosa, celulosa, celulosa regenerada (por ejemplo, rayón), yutes, sisal, cloruros de vinilo, vinilidenos, lino y fibras termoplásticas; fibras de metal, por ejemplo, aluminio, boro, bronce, cromo, níquel, acero inoxidable, titanio o sus aleaciones; y "filamentos", cristales solo inorgánicos.

Carga(s) adecuada(s) no fibrosas son inertes, siendo los aditivos de partículas esencialmente un medio de reducción de costes del producto final mientras que a menudo reducen algunas de las propiedades físicas del compuesto curado polimerizado. Las cargas usadas en la invención incluyen carbonato de calcio de diversas formas y orígenes, sílice de diversas formas y orígenes, silicatos, dióxidos de silicio de diversas formas y orígenes, arcillas de diversas formas y orígenes, feldespato, caolín, lino, circonia, sulfatos de calcio, micas, madera y diversas formas, vidrio (triturado, plaquetas, esferas, micro-globos), plásticos (tritutados, plaquetas, esferas y micro-globos), partículas de compuestos de polímero reciclado, metales en diversas formas, óxidos metálicos o hidróxidos (excepto aquellos que alteran la vida útil o viscosidad), hidruros de metal o hidratos de metal, partículas o gránulos de carbono, alúmina, polvo de alúmina, aramida, bronce, negro de carbono, fibra de carbono, celulosa, alfa celulosa, carbón (polvo), algodón, vidrio fibroso, grafito, yute, molibdeno, nailon, orlon, rayón, amorfa de sílice, fibras de sisal, fluoro carburos y harina de madera.

Otros refuerzos conocidos por el experto en la materia pueden incluir tejidos inorgánicos u orgánicos tejidos o no tejidos tales como vidrio, cuarzo y similares. El refuerzo puede ser en la forma de una tela de vidrio textil, tela de vidrio, vidrio picado, fibras de vidrio hueco, malla de vidrio, malla de superficie de vidrio y tejido de vidrio no tejido, tejidos de fibras de cerámica y tejidos de fibras metálicas. Los tejidos orgánicos incluyen aramida, fibra de carbono, celulosa, alfa celulosa, algodón, yute fibroso, nailon, orlon, rayón, fibras de sisal, fluorocarburo, poliamidas aromáticas, olefinas (por ejemplo, polipropilenos, poliésteres, polietilenos de peso molecular ultraelevado), poliuretanos (por ejemplo, Spandex), alfa-celulosa, celulosa, celulosa regenerada y mezclas de los mismos.

Pueden emplearse aditivos adicionales conocidos por el experto en la materia en la composición de resina de laminación de la presente invención que incluye, por ejemplo, agentes tixotrópicos, ceras de parafina, ácidos grasos, derivados de ácidos grasos, lubricantes y aditivos reductores de encogimiento. Pueden usarse diversos porcentajes de estos aditivos en la composición de resina de laminación.

También pueden incluirse en la composición de la invención materiales poliméricos termoplásticos que reducen el encogimiento durante el moldeo. Estos materiales termoplásticos pueden usarse para producir artículos moldeados que tengan superficies de suavidad mejorada. La resina termoplástica se añade a la composición de poliéster no

saturado de acuerdo con la invención para suprimir el encogimiento en el momento del curado. La resina termoplástica se proporciona en una forma líquida y se preparada de modo que del 30 al 45 % en peso de la resina termoplástica se disuelve en el 55 al 70 % en peso de monómero polimerizable que tiene algún enlace doble polimerizable en una molécula. Ejemplos de la resina termoplástica pueden incluir polímeros de base de estireno, polietileno, polímero de base de acetato de polivinilo, polímeros de cloruro de polivinilo, metacrilato de polietileno, metacrilato de polimetilo o copolímeros, copolímeros de ABS, ABS hidrogenado, policaprolactona, poliuretanos, copolímero de estireno butadieno y resinas de poliéster saturado. Ejemplos adicionales de termoplásticos son copolímeros de: cloruro de vinilo y acetato de vinilo; acetato de vinilo y ácido acrílico o ácido metacrílico; estireno y acrilonitrilo; ácido acrílico de estireno y acrilatos o metacrilatos de alilo; metacrilato de metilo y éster de alquilo de ácido acrílico; metacrilato de metilo y estireno; metacrilato de metilo y acrilamida. En la composición de resina de acuerdo con la invención, se mezcla del 5 al 50 % en peso de la resina termoplástica líquida; preferentemente se mezcla del 10 al 30 % en peso de la resina termoplástica líquida.

Los agentes de perfil bajo (LPA) están compuestos principalmente de materiales poliméricos termoplásticos. Estos intermediarios termoplásticos presentan algunos problemas que permanecen compatible con casi todos los sistemas de retina termoestable. La incompatibilidad entre los materiales poliméricos introduce dificultades en su procesamiento debido a la poca homogeneidad entre las resinas. Los problemas encontrados debido a la separación de fase en la mezcla de resinas incluyen, aparición de velos, pobre uniformidad de color, poca suavidad de superficie y poco brillo. Resulta, por lo tanto, importante incorporar componentes que ayudarán en la estabilización de la mezcla de resina para obtener sistemas homogéneos que no se separarán después de su preparación. Para este fin, puede usarse varios estabilizadores en la presente invención que incluyen copolímeros en bloque a partir de óxido de poliestireno-polietileno tales como los que se describen en las patentes de Estados Unidos N.º 3.836.600 y 3.947.422. Los estabilizadores de copolímeros en bloque fabricados a partir de estireno y un medio éster de anhídrido maleico que contienen óxido de polietileno tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.947.422. Estabilizadores también útiles son los poliésteres saturados preparados a partir de hexanodiol, ácido adipico y óxido de polietileno disponible en BYK Chemie con el número de código W-972.

Aditivos adicionales incluyen antioxidantes de tipo fenólico tales como los que se describen en las páginas 1 a 104 en "Plastic additives", por R. Gächter and Müller, Hanser Publishers, 1990. También se incluyen antioxidantes tipo Mannich, especialmente fenoles y naftoles, adecuados para el fin del presente documento incluyen alcoholes aromáticos impedidos, tales como fenoles y naftoles impedidos, por ejemplo, las descritas en la Patente de EE.UU. n.º 4.324.717.

Pueden emplearse aditivos adicionales conocidos por el experto en la materia en la composición de resina de la presente invención que incluye, por ejemplo, pigmentos, tintes, parafinas, lubricantes, agentes de flujo, agentes de liberación de aire, agentes humectantes, estabilizadores de UV y aditivos reductores de encogimiento. Pueden usarse diversos porcentajes de estos aditivos en las composiciones de resina.

Se añaden preferentemente agentes de liberación interna a la composición de moldeado de acuerdo con la invención. Sales de metal alifático tales como estearato de zinc, estearato de magnesio, estearato de calcio o estearato de aluminio pueden usarse como el agente de liberación interno. La cantidad de agente de liberación interno que se añade se encuentra en el intervalo del 0,05 al 5,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,4 % al 4,0 % en peso. Por tanto, puede realizarse una liberación estable en el momento del desmoldeado sin la aparición de ninguna fisura en el producto moldeado.

En algunas realizaciones de la presente invención, los artículos compuestos pueden formarse mediante la aplicación de una composición termoestable curable a un sustrato a un material de refuerzo, tal como mediante la impregnación o revestimiento del sustrato o material de refuerzo y mediante la curación de la composición curable. Las propiedades que se consiguen a partir de estos materiales pueden proporcionar sistemas de compuestos que pueden usarse en diversas aplicaciones que incluyen el moldeado, laminación, infusión, pultrusión, encapsulación, recubrimientos, adhesivos, preimpregnados, componentes eléctricos y electrónicos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, y no deben interpretarse como limitativos de la misma.

Ejemplos

NOMENCLATURA:

BrTTPPCu - bromuro de cobre de fosfina de tetrafenilo.
 Cu NAP - naftenato de cobre al 8 %.
 Cu NAP - p-toluidina de dimetilo.
 QUAT - cloruro de amonio de alquil dimetil bencilo.
 ATUR - tioureo de alilo.
 DMAA - acetoacetamida de dimetilo.
 BORCHI WXP-126 - complejo de hierro disponible en OMG.

- CHP - hidroperóxido de cumeno - Norox CHP.
 MEKP - peróxido de metil etil cetona - Norox 935.
 DION® 490-00 - poliéster no saturado de propilenglicol de ácido tereftálico de alta reactividad.
 DION® 495-00 - poliéster no saturado de propilenglicol de ácido tereftálico de alta reactividad.
 5 POLYLITE® 31051-00 - poliéster no saturado de tipo DCPD.
 DION® 9102-70 - resina epoxi de éster de vinilo.
 DION® 9300-00 - resina epoxi de ésteres de vinilo retardante de la llama.
 DION® 9800-00 - resina de éster de vinilo modificado con uretano.
 POLYLITE® 31022-00 - poliéster no saturado isoftálico de reactividad media.
 10 TTP - Tiempo total para máximo.

PREPARACIÓN DE MUESTRA

15 A 100 gramos de una resina termoestable líquida se añadió una cantidad predeterminada del compuesto de cobre, un copromotor de amonio o fosfonio cuaternario y una amina terciaria. Se mezclaron todos los componentes y se añadió un iniciador de peróxido de radicales libres para iniciar la reticulación (curado). Se usó un depresor de lengua para comprobar periódicamente la gelificación de la resina. Una vez se gelificó la resina, se registró el tiempo y se insertó un termopar en la resina para medir el exotermo generado a partir de la reacción de curado. El exotermo se registró junto con el tiempo en la temperatura máxima observada. Los ejemplos se presentan en las Tablas 1 -5.

20 PROPIEDADES MECÁNICAS.

25 Se compararon las propiedades mecánicas para las muestras curadas con un paquete de promoción a base de Cu de la presente invención y un paquete de promoción de concentración de Octoato de Cobalto/(12 por ciento) Cobalto anglina de dimetilo/Amina. Las muestras se ajustaron para tener un tiempo de gel de aproximadamente 20 minutos y los moldes por vaciado claros se hicieron que tuvieran un promedio de 3,1 mm de espesor. Los moldes por vaciado se curaron a temperatura ambiente durante 16 horas usando 1,25 % de peróxido de metil etil cetona (MEKPO) seguido por un post-curado durante 4 horas a 65,5 °C (150 °F). Los resultados se resumen en la Tabla 6.

30 TABLA 1. Tiempos de gel a temperatura ambiente para naftenato de cobre, una amina terciaria, una sal de amonio cuaternario, poliésteres no saturados y un éster de vinilo.

	DION® 495-00		DION® 9102-70		31051-00	
	1	2	1	2	1	2
8 % de Cobre NAP-ppm	100	100	200	300	200	50
DMPT, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
CUAT, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
CHP, %	1,25	-	1,25	-	1,25	-
MEKP, %	-	1,25	-	1,25	-	1,25
TIEMPO DE GEL, min.	3,8	4,2	15,2	23,2	4,7	6,5
TTP, min.	8,5	9,4	29,7	47,0	10,2	16,0
EXOTERMO, °C	212	215	183	144	182	176

TABLA 2. Tiempos de gel a temperatura ambiente para bromuro de cobre de fosfina de tetrafenilo, una amina terciaria, una sal de amonio cuaternario y poliésteres no saturados.

	POLYLITE® 31022-00							
	1	2	3	4	5	6	7	8
BrTTPPCu, ppm	100	100	50	50	100	100	50	50
DMPT, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
CUAT, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
CHP, %	1,25	-	1,25	-	1,25	-	1,25	-
MEKP, %	-	1,25	-	1,25	-	1,25	-	1,25
TIEMPO DE GEL, min.	4,1	2,5	4,1	2,3	6,2	4,4	7,3	3,6
TTP, min.	12,3	9	10,2	7,7	13,5	11,2	14,2	9,7
EXOTERMO, °C	219	220	220	220	218	218	219	220

35 TABLA 3. Tiempos de gel a temperatura ambiente usando bromuro de cobre de fosfina de bis-trifenilo con poliésteres no saturados y un éster de vinilo.

	DION® 9102-70		31220-00	
	1	2	1	2

ES 2 694 875 T3

BisTPPCuBr, ppm	50	100	100	100
ATUR, %	300	300	-	-
DMAA	-	-	0,3	0,3
CUAT, %	0,2	0,2	0,3	0,3
CHP, %	1,25	-	1,25	-
MEKP, %	-	1,25	-	1,25
TIEMPO DE GEL, min.	45,1	15,7	17,0	8,8
TTP, min.	56,3	25,9	28,8	27,0
EXOTERMO, °C	173	174	195	188

TABLA 4. Tiempos de gel a temperatura ambiente para naftenato de cobre, una amina terciaria, una sal de amonio cuaternario y ésteres de vinilo modificado con uretano.

	DION® 9800-00						
	1	2	3	4	5	6	7
8 % de Cobre NAP-ppm	1000	1000	300	300	1000	1000	1000
DMPT, %	0,10	---	0,10	0,10	0,10	0,20	---
DMA, %	---	---	---	---	---	---	0,20
CUAT, %	---	0,20	0,20	0,20	0,20	0,30	0,20
CHP, %	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
WXP-126, %	---	---	---	0,04	---	---	---
TIEMPO DE GEL, min.	> 6 h.	> 6 h.	10,5	8,00	10,0	9,5	18
TTP, min.	---	---	28	18,5	32,5	30,8	50
EXOTERMO, °C	---	---	180,5	188	165,4	158	154

5 TABLA 5. Efecto de aumento de la cantidad de naftenato de cobre en el tiempo de gel sobre un poliéster no saturado.

	DION® 490-00			
	1	2	3	4
8 % de Cobre NAP-ppm	50	100	150	200
DMPT, %	0,20	0,20	0,20	0,20
CUAT, %	0,20	0,20	0,20	0,20
CHP, %	1,25	1,25	1,25	1,25
TIEMPO DE GEL, min.	4,10	3,70	3,70	3,60
TTP, min.	9,30	9,00	9,00	9,90
EXOTERMO, °C	233	230	229	230

Tabla 6. Propiedades mecánicas de resinas en comparación con un paquete de promoción de cobre y cobalto.

	DION 490	DION 490	DION 9300	DION 9300	DION 9800	DION 9800
PROPIEDAD	Cu CURADO	Co CURADO	Cu CURADO	Co CURADO	Cu CURADO	Co CURADO
HDT, °C	124	111	96	99	105	104
FLEX. RESISTENCIA, Bar (Psi).	1337 (19.400)	1325 (19.230)	1291 (18.730)	1,36 (19.800)	1,47 (21.400)	1,5 (21.870)
FLEX. MÓDULO, MPa (Kpsi).	3426 (497)	3364 (488)	3378 (490)	3447 (500)	3447 (500)	3530 (512)
TEN. RESISTENCIA, Bar (Psi).	0,63 (9.260)	637 (9.240)	0,82 (11.900)	0,86 (12.500)	0,85 (12.350)	0,85 (12.360)
TEN. MÓDULO, MPa (Kpsi).	275 (40)	268 (39)	3240 (470)	3309 (480)	3412 (495)	3412 (495)
ALARGAMIENTO, %	2,4	2,4	4,9	4,8	3,4	3,4

REIVINDICACIONES

1. Una composición libre de cobalto para curar resinas termoestables, en donde dicha composición comprende:

- 5 a) un complejo que contiene cobre;
- b) un amonio cuaternario o una sal de fosfonio;
- c) una amina o una fosfina terciarias;
- d) opcionalmente una sal de metal de transición; y
- e) un iniciador de peróxido.

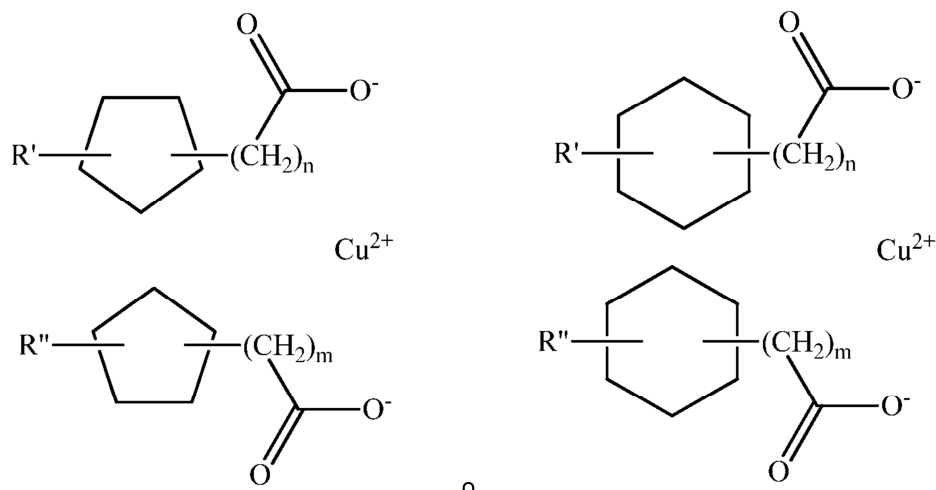
10 2. La composición libre de cobalto para el curado de resinas termoestables de la reivindicación 1, en la que el complejo que contiene cobre se selecciona entre el grupo que consiste en uno o más de:

i)



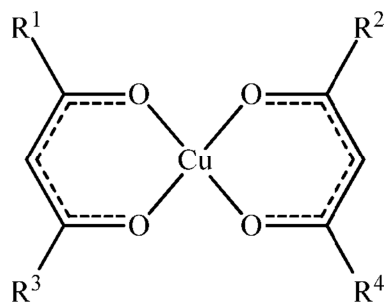
15 en donde R es H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido;

ii) un naftenato,



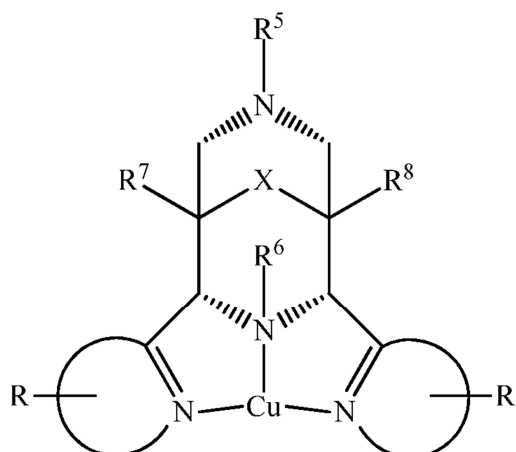
25 en las que m y n son cada uno independientemente un número entero de 0 o superior y cada uno de R' y R'' son independientemente H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido;

30 iii) acetato de acetilo,



35 en la que R¹, R², cada uno de R³ y R⁴ es independientemente H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido; y

40 iv) un bispidón,



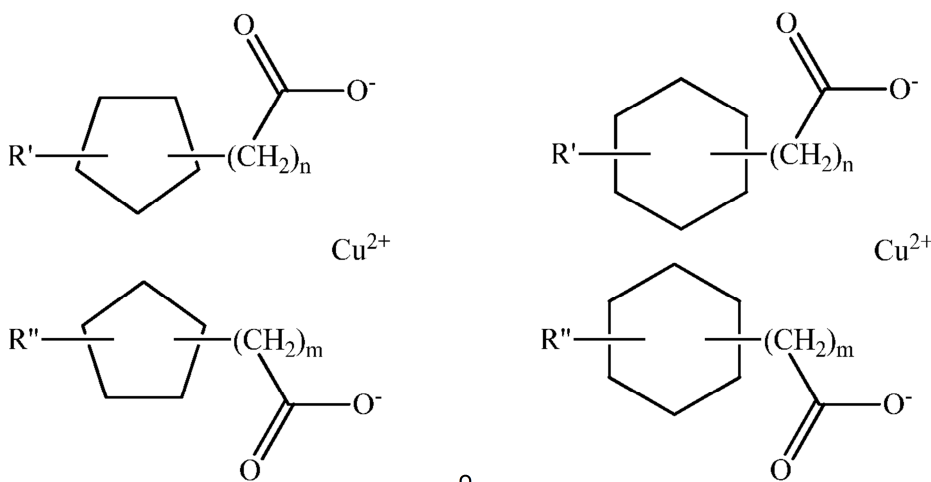
5 en la que R^5 y R^6 son cada uno independientemente: un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición; un alquilo C_{1-22} sustituido o no sustituido; un arilo C_6-C_{10} , en el que al menos uno de R^5 y R^6 es un grupo de hidrocarburo no aromático, siendo el grupo de hidrocarburo no aromático una cadena de alquilo C_8-C_{22} , R^7 y R^8 son independientemente: H; alquilo C_1-C_4 ; fenilo; grupos de extracción de electrones; y productos reducidos y derivados de los mismos, X se selecciona entre: C=O; un derivado de cetal de C=O; un derivado de tiocetal de C=O; y $-[C(R^7)_2]_y-$, en donde y es 0 o 1 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de entre H, OH, O-alquilo C_1-C_{24} , O-bencilo, O-(C=O)-alquilo C_1-C_{24} y alquilo C_1-C_{24} , y en donde R son cada uno independientemente alquilo C_1-C_4 .

10 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el complejo que contiene cobre comprende:



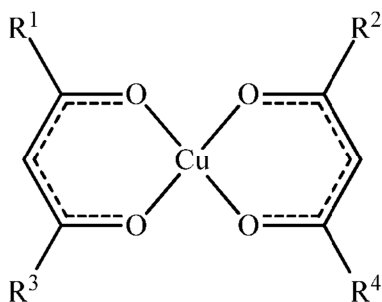
15 en el que R es H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquino lineal sustituido o no sustituido, alquino ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido.

20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el complejo que contiene cobre comprende un naftenato,



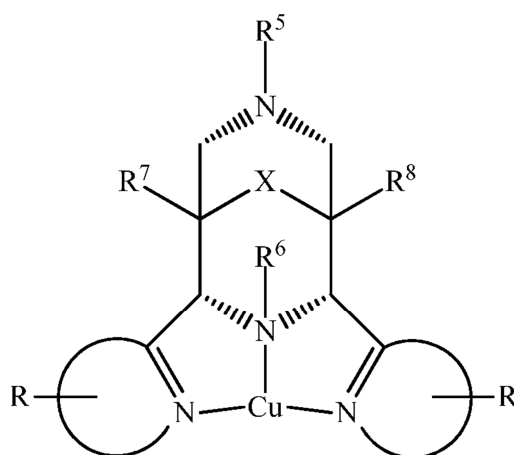
25 en el que m y n son cada uno independientemente un número entero de 0 o superior y cada uno de R' y R'' son independientemente H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, alquino lineal sustituido o no sustituido, alquino ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilarilo sustituido o no sustituido.

30 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el complejo que contiene cobre comprende un acetato de acetilo,



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente H, alquilo lineal sustituido o no sustituido, alquilo ramificado sustituido o no sustituido, alqueno lineal sustituido o no sustituido, alqueno ramificado sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o alquilario sustituido o no sustituido.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el complejo que contiene cobre comprende un bispidon,



10 en la que R^5 y R^6 son cada uno independientemente: un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición; un alquilo C_1 - C_{22} sustituido o sin no sustituido; un arilo C_6 - C_{10} , en el que al menos uno de R^5 y R^6 es un grupo de hidrocarburo no aromático, siendo el grupo de hidrocarburo no aromático una cadena de alquilo C_8 - C_{22} , R^7 y R^8 son independientemente: H; alquilo C_1 - C_4 ; fenilo; grupos de extracción de electrones; y productos reducidos y derivados de los mismos, X se selecciona entre: C=O; un derivado de cetal de C=O; un derivado de tiocetal de C=O; y $-[C(R^7)_2]_y-$, en donde y es 0 o 1 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de entre H, OH, O-alquilo C_1 - C_{24} , O-bencilo, O-(C=O)-alquilo C_1 - C_{24} y alquilo C_1 - C_{24} , y en el que R es alquilo C_1 - C_4 .

20 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el iniciador de peróxido se selecciona entre el grupo que consiste en hidroperóxido de cumeno, peróxido de metil etil cetona, peróxido de benzoílo, peróxido de 2,4-pentanodiona, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimerilhexano, peroxibenzoato de *terc*-butilo, perftalato de di-*terc*-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-bix(*terc*-butilperóxido)hexano, 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butilperoxi)hexino, bis(*terc*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de di-*terc*-butilo, 1,1-di(*terc*-amilperoxi)-ciclohexano, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(*terc*-butil-peroxi)-ciclohexano, 2,2-di(*terc*-butylperoxy)butane; n-butyl-4,4-di(*terc*-butilperoxi)valerato, etil-3,3-di(*terc*-amilperoxi)butirato, etil-3,3-di(*terc*-butilperoxi)-butirato, t-butyl peroxi-neodecanoato, di-(4-5-butyl-ciclohexil)-peroxidicarbonato, peróxido de laurilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil-hexanoiyl peroxi) hexano, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2,4-metilbutanonitrilo) y mezclas de cualquiera de los mismos.

30 8. La composición de la reivindicación 1, en a que la amina terciaria es una amina terciaria de arilalquilo seleccionada entre el grupo que consiste en anilina de N,N-dimetilo, anilina de N,N-dietilo, acetacetamida de N,N-dimetilo, p-toluidina de N,N-dimetilo, trietilamina, trietanolamina y aminas aromáticas terciarias.

35 9. La composición de la reivindicación 1, en la que el amonio cuaternario o la sal de fosonio se selecciona entre el grupo que consiste en cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, hidrogenosulfato de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio, hidrogenosulfato de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltributilamonio, bromuro de benciltributilamonio, acetato de tetrabutilfosfonio, bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, fluoruro de tetrabutilfosfonio, yoduro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, acetato de tetrafenilfosfonio.

40 10. Un acelerador para curar resinas termoestables que comprende la composición de la reivindicación 1.

11. Un método de curado de una resina termoestable que comprende la adición del acelerador de la reivindicación 10 a la resina termoestable.
- 5 12. El método de la reivindicación 11, en el que la resina termoestable se selecciona de entre el grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de éster de vinilo, una resina de acrilato de uretano y una resina híbrida de vinilo.
- 10 13. El método de la reivindicación 11, en el que los componentes individuales de la composición del acelerador se mezclan previamente para formar un complejo de sal de metal antes de añadirse a la composición de resina.
14. El método de la reivindicación 11, en el que los componentes individuales del acelerador se añaden individualmente a la resina termoestable para formar *in situ* el complejo de metal.
- 15 15. El método de la reivindicación 11, en el que uno o más componentes individuales de la composición del acelerador se añaden individualmente o se añaden juntos a la resina termoestable antes de su uso, en el que uno o más componentes de la composición del acelerador ya están presentes en la resina termoestable.
- 20 16. El método de la reivindicación 15, en el que un componente de la composición del acelerador se añade a la resina termoestable antes de su uso y los componentes restantes de la composición del acelerador ya están presentes en la resina termoestable.