

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 630**

51 Int. Cl.:

C08F 4/16 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)
C08F 4/76 (2006.01)
C08F 283/01 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2015 PCT/US2015/016780**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15130565**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2015 E 15754896 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3110855**

54 Título: **Sistema iniciador de polimerización para curar a baja temperatura**

30 Prioridad:

28.02.2014 US 201414194053

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MURRAY, THOMAS J. y
RAVAL, HETA S.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 808 630 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

Sistema iniciador de polimerización para curar a baja temperatura

Campo técnico

- 5 La presente descripción se refiere a iniciadores de polimerización para monómeros reactivos y polímeros insaturados. La presente descripción se refiere más particularmente a composiciones iniciadoras de polimerización que se basan en mezclas de un pinacol y un peróxido o un diazocompuesto que se pueden usar en combinación con un metal de transición del Grupo 4 para curar polímeros y/o monómeros insaturados a bajas temperaturas, tan bajas como 25°C.

Antecedentes

- 10 Los peróxidos orgánicos son el estándar de la industria para polimerizar resinas de poliésteres insaturados. Dependiendo de la estructura del peróxido, el curado se puede lograr de temperatura ambiente a temperaturas elevadas de 180°C. El deseo de curar a baja temperatura (por debajo de 120°C) es casi uniforme. Además de los ahorros de energía obvios, la producción puede incrementarse significativamente al no tener que elevar la temperatura del artículo a curar. Los sistemas alternativos de iniciación a baja temperatura pueden incluir también diazocompuestos. El inconveniente de los peróxidos o diazocompuestos o que curan a baja temperatura es la
- 15 estabilidad del peróxido o del diazocompuesto. Muchos de los peróxidos tienen que almacenarse a bajas temperaturas y enviarse en condiciones refrigeradas. La inestabilidad térmica y la manipulación son un peligro bien conocido para los empleados que usan estos materiales. La otra desventaja es que los peróxidos de curado a baja temperatura dan lugar a una vida útil corta de los materiales catalizados.

- 20 Para reducir la temperatura de curado también se pueden usar promotores en combinación con peróxidos. Es una práctica común utilizar promotores, tales como los derivados de cobalto, hierro y manganeso, para acelerar el curado a baja temperatura. Las aminas, acetoacetatos y amidas también se pueden usar en combinación con metales tales como el cobalto para promover la descomposición del peróxido y dar un flujo alto de radicales necesarios para el curado.

- 25 El benzopinacol se conoce desde hace algún tiempo como un iniciador de polimerización por radicales adecuado. Sin embargo, la reactividad y las propiedades del producto final no han sido suficientes para superar el gasto adicional de preparación en comparación con los iniciadores radicales basados en peróxidos. Para mejorar la reactividad y la solubilidad, las sales de potasio y sodio del benzopinacol se han hecho reaccionar con materiales de di, tri y tetraclorosilanos o materiales de poliorganosilanos/siloxanos. Estos productos han tenido un éxito comercial limitado, sin embargo, nunca se ha demostrado que reduzcan significativamente la temperatura de curado en polímeros
- 30 insaturados.

- Se conoce un iniciador tipo benzopinacol derivatizado con un poliuretano y se informó que se comporta como un catalizador "vivo". La reactividad también es similar al benzopinacol mismo. Un trabajo similar fue demostrado por Chen et al. (European Polymer Journal, 36 (2000) 1547-1554) utilizando isocianatos monofuncionales, tales como el fenilisocianato. También se encontró que estos iniciadores eran catalizadores "vivos".

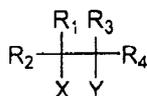
- 35 Los derivados de bromoacetilo de benzopinacol se conocen como iniciadores retardantes de la llama para la polimerización de sistemas tipo poliésteres insaturados (UPE). Además, se ha informado de fósforo y silil éteres de benzopinacol como iniciadores retardantes de la llama para sistemas UPE.

- 40 Se ha investigado el uso de especies de Ti (III) en la reducción de hidroperóxidos. Por ejemplo, se ha estudiado la aminoalquilación de éteres vía radicales mediante la reducción de hidroperóxido de t-butilo mediante $TiCl_3$. También se ha demostrado que la generación *in situ* de las especies inestables de Ti (III) también podría lograrse catalíticamente mediante la reducción de una especie de Ti (IV) con zinc o manganeso metal. Sin embargo, no se conoce en la técnica el uso de un compuesto tipo pinacol o cualquier material orgánico en la reducción de Ti (IV) a Ti (III) como en la presente descripción.

Resumen

- 45 Se proporciona un sistema iniciador de polimerización que comprende:

(i) Un compuesto tipo benzopinacol de la siguiente fórmula general:

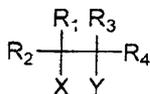


en donde $R_1 - R_4$ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo,

(ii) Un compuesto organometálico de titanio o un compuesto organometálico de circonio, y

(iii) Un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones capaz de reducirse y generar un radical capaz de iniciar la polimerización.

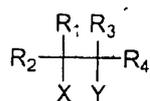
5 Según ciertas realizaciones ilustrativas, el sistema iniciador de la polimerización comprende: (i) un producto de reacción de dicho compuesto tipo benzopinacol y dicho compuesto organometálico de titanio o de circonio, y (ii) un peróxido o diazocompuesto aceptor de electrones capaz de ser reducido y generar un radical capaz de iniciar la polimerización, en donde dicho compuesto tipo benzopinacol tiene la siguiente fórmula general:



en donde R₁ - R₄ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.

10 Adicionalmente se proporciona un procedimiento de polimerización que comprende agregar una composición iniciadora de polimerización que comprende (A) una mezcla de (i) un compuesto tipo benzopinacol, (ii) un compuesto organometálico de titanio o de circonio, y (iii) un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones capaz de reducirse, o (B) una mezcla de (i) el producto de reacción de un compuesto tipo benzopinacol y un compuesto organometálico de titanio o de circonio y (ii) un peróxido o un diazocompuesto capaz de ser reducido por un compuesto organometálico de titanio o de circonio, a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo; y polimerizar dicho monómero reactivo y/o polímero insaturado a una temperatura de 120°C o inferior;

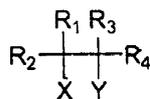
en donde dicho compuesto tipo benzopinacol es de la siguiente fórmula general:



en donde R₁ - R₄ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.

20 Según ciertas realizaciones ilustrativas, el procedimiento de polimerización comprende añadir un compuesto organometálico de titanio o de circonio a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo para preparar una primera mezcla; añadir un compuesto tipo benzopinacol y un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo para preparar una segunda mezcla; combinar dicha primera mezcla y dicha segunda mezcla; y polimerizar dicho monómero reactivo y/o polímero insaturado presentes en dicha primera y segunda mezcla combinadas a una temperatura de 120°C o inferior;

en donde dicho compuesto tipo benzopinacol es de la siguiente fórmula general:

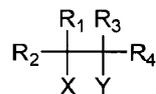


en donde R₁ - R₄ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.

30 Descripción detallada

Se describe un sistema iniciador de polimerización que permite el curado a baja temperatura de sistemas insaturados sin el uso de promotores tradicionales o peróxidos inestables. Como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, la expresión "curado a baja temperatura" se refiere al curado de un polímero a una temperatura inferior a 120°C. Según ciertas realizaciones, la expresión "curado a baja temperatura" se refiere al curado de un polímero a una temperatura de 90°C o inferior. Según ciertas realizaciones, la expresión "curado a baja temperatura" se refiere al curado de un polímero a una temperatura de 80°C o inferior. Según ciertas realizaciones, la expresión "curado a baja temperatura" se refiere al curado de un polímero a una temperatura de 25°C. Se obtiene un artículo completamente curado incluso a temperaturas tan bajas como 25°C. Con la presente composición iniciadora de polimerización no se observa nada de inhibición ni pegajosidad superficial en el producto curado final. El uso del presente sistema iniciador de polimerización también permite sistemas de dos componentes con relaciones de mezcla de cualquier intervalo en comparación con los sistemas basados en peróxidos en los que se debe mezclar una pequeña cantidad de un peróxido peligroso, típicamente 1-3% en peso, con el material basado en una resina.

Según ciertas realizaciones ilustrativas, el pinacol comprende un benzopinacol de la siguiente fórmula:



en donde R₁ - R₄ grupos fenilo no sustituidos; y

en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.

- 5 Como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, la expresión "compuesto tipo peróxido" se refiere a cualquier compuesto químico que contiene el grupo O-O, también conocido como el grupo peróxido o el grupo perojo.

Como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, el término "diazocompuesto" se refiere a cualquier compuesto orgánico que contiene dos átomos de N unidos como un grupo funcional terminal.

- 10 Para lograr el curado a baja temperatura, de acuerdo con ciertas realizaciones, el procedimiento utiliza benzopinacol, un peróxido y un compuesto organometálico de titanio o circonio como el sistema iniciador para resinas tipo poliésteres insaturados que contienen estireno u otros monómeros reactivos. Los iniciadores de polimerización radical utilizados en el procedimiento permiten el curado a baja temperatura sin el uso de peróxidos o promotores inestables cuando las resinas se curan para obtener artículos comerciales.

- 15 A modo de ilustración, los compuestos organometálicos de titanio adecuados incluyen titanatos tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetra t-butilo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de clorotributilo, titanato de diclorodibutilo, titanio diisopropóxido (bis-2,4-pentanodionato) (Tyzor GBA), titanio diisopropóxido bis(acetoacetato de etilo), tricloruro de ciclopentadieniltitanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanoceno, titanoceno dicloruro alquil sustituido, ciclopentadienil titanio trimetóxido alquil sustituido, triisostearioilisopropóxido de titanio, tetrakis(bis2,2-(aliloxi-metil)butóxido) de titanio, triacrilatometoxietoxietóxido de titanio, titanato de cresilo, triisopropóxido de feniltitanio y 3,6-dioxaheptanoato de titanio. También se pueden usar compuestos de titanio (III), pero serían menos estables que los complejos de titanio (IV) correspondientes.

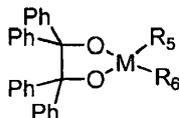
- 20 A modo de ilustración, los compuestos organometálicos de circonio adecuados pueden incluir circonatos como el circonato de tetrabutilo, circonato de tetraisopropilo, circonato de tetra-n-propilo, di-n-butóxido(bis-2,4-pentanodionato) de circonio, (tetra-2,4-pentanodionato) de circonio, circonio diisopropóxido bis(acetoacetato de etilo), tricloruro de ciclopentadienilcirconio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio, dicloruro de circonoceno, dicloruro de circonoceno alquil sustituido, trimetóxido de circonoceno alquil sustituido. Se puede usar circonio (III), pero serían menos estable que los complejos de circonio (IV) correspondientes.

- 25 De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, uno o más de los anillos fenilo en la molécula de benzopinacol pueden estar sustituidos. Por ejemplo, uno o más de los anillos fenilo en la molécula de benzopinacol pueden incluir sustituciones de alquilo, arilo, alcoxi, halógeno que proporcionan derivados de benzopinacol.

- 30 Como un sistema iniciador de polimerización se puede usar un alcóxido de titanio de benzopinacol en combinación con un peróxido o un diazocompuesto. El alcóxido de titanio de benzopinacol se puede preparar haciendo reaccionar benzopinacol con un titanato de tetraalquilo. El titanato de tetraalquilo se puede disolver en un disolvente inerte. De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el titanato de tetraalquilo u otro titanato con grupos salientes puede comprender titanato de tetrabutilo, titanato de tetra-t-butilo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de clorotributilo, titanato de diclorodibutilo, titanio di-n-butóxido (bis-2,4-pentanodionato), titanio diisopropóxido bis(acetoacetato de etilo), tricloruro de ciclopentadieniltitanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanoceno, triisostearioilisopropóxido de titanio, tetrakis(bis2,2-(aliloxi-metil)butóxido) de titanio, triacrilatometoxietoxietóxido de titanio, titanato de cresilo, triisopropóxido de feniltitanio, y 3,6-dioxaheptanoato de titanio. El titanato de tetrabutilo (1 mol) se puede disolver en un disolvente inerte, como el tolueno. No hay limitación en cuanto al tipo de disolvente o combinaciones de disolventes que se pueden utilizar en el procedimiento para preparar los alcóxidos de titanio de benzopinacol y pueden usarse otros disolventes siempre que no sean reactivos. El benzopinacol (1 mol) y otro alcohol mono, di o trifuncional (ROH, 0-1 mol) al titanato de tetraalquilo disuelto. La mezcla se somete a destilación al vacío (evaporador rotatorio) para eliminar el disolvente a presión reducida. El procedimiento continúa hasta que se eliminan el disolvente y el alcohol butílico.

- 35 El procedimiento para preparar un sistema iniciador de polimerización comprende una mezcla de: (i) un producto de reacción de un benzopinacol y un metal de transición del Grupo 4 o un compuesto que contiene un metal de transición del Grupo 4 y (ii) una especie aceptora de electrones que genera un radical que es capaz de iniciar la polimerización (tal como un peróxido o un diazocompuesto) incluye la preparación de un alcóxido de benzopinacol de titanio o circonio.
- 40 El procedimiento comprende hacer reaccionar benzopinacol o un derivado de benzopinacol con un compuesto organometálico de titanio o circonio que tiene ligandos volátiles y, opcionalmente, un disolvente inerte.

El alcóxido de titanio o circonio de benzopinacol comprende la siguiente fórmula general:

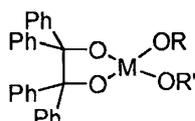


en donde M comprende titanio o circonio; y

en donde R₅ y R₆ puede ser iguales o diferentes y comprender un resto orgánico. El resto orgánico puede comprender grupos alquilo, alcoxi o arilo.

5

El alcóxido de titanio o circonio de benzopinacol comprende la siguiente fórmula general:

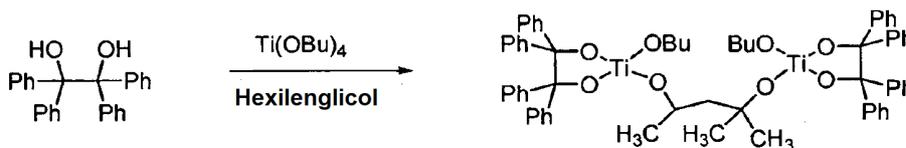


en donde M comprende un metal seleccionado de titanio y circonio; y

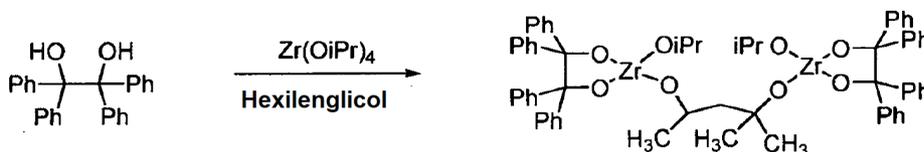
en donde R y R' comprenden un resto orgánico.

El procedimiento para preparar un alcóxido de titanio de benzopinacol comprende el siguiente esquema general de reacción:

10



El procedimiento para preparar un alcóxido de circonio de benzopinacol comprende el siguiente esquema general de reacción:



15

En el procedimiento de preparación de los iniciadores de alcóxido de titanio de benzopinacol y alcóxido de circonio de benzopinacol se puede usar una amplia variedad de polioles. Los polioles adecuados incluyen dioles comunes tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicol éteres tales como dietilenglicol y dipropilenglicol, y polioxialquilenglicoles como polioxietilenglicol y polioxipropilenglicol. También se pueden usar trioles y polioles de funcionalidad superior tales como glicerol, trimetilopropano y aductos oxialquilados de los mismos. Preferiblemente, los polioles son alifáticos o alicíclicos y opcionalmente contienen enlaces C-O-C.

20

A modo de ilustración, los compuestos tipo peróxidos adecuados del sistema iniciador de la polimerización pueden incluir hidroperóxidos, peroxiésteres, peróxidos de cetona, peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos cíclicos. Los hidroperóxidos pueden incluir hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumilo e hidroperóxido de tetrametilbutilo. Los peroxiésteres pueden incluir peroxineodecanato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo (disponible comercialmente en Akzo Nobel Polymer Chemicals, LLC, Chicago, IL con la designación Trigonox 121) y 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano (disponible comercialmente en Akzo Nobel Polymer Chemicals, LLC, Chicago, IL bajo la designación Trigonox 141). Los peróxidos de dialquilo pueden incluir peróxido de dicumilo y 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano (disponible comercialmente en Arkema, Inc. Filadelfia, PA bajo la designación Luprox 101).

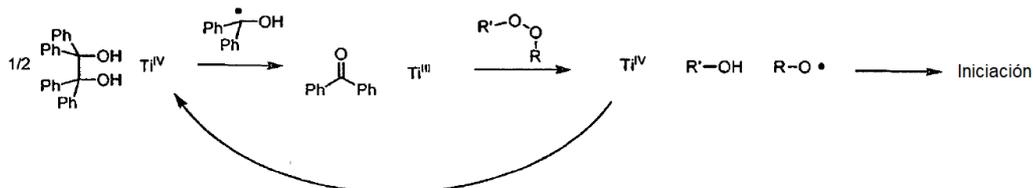
30

La t_{1/2} (0,1 h) es una medida comúnmente utilizada de estabilidad de un peróxido. Esta es la temperatura a la cual el 50% del peróxido se descompone en 0,1 horas. Los peróxidos de uso común exhiben una t_{1/2} (0,1 h) en el intervalo de 50°C a 230°C. Para curados a temperaturas inferiores a 100°C, normalmente se usaría un peróxido con una t_{1/2} de 120°C o menos para lograr un curado suficiente en un período de tiempo razonable.

35

A modo de ilustración, los diazocompuestos adecuados del sistema iniciador de polimerización pueden incluir 2,2'-azodi(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azodi(2-metilbutirolnitrilo) y 1,1'-azodi(hexahidrobzonitrilo).

El sistema iniciador de la polimerización comprende un benzopinacol, un compuesto organometálico de titanio o de circonio, y un peróxido o diazocompuesto aceptor de electrones que genera un radical capaz de iniciar la polimerización. La especie aceptora de electrones del sistema iniciador de polimerización, que también puede denominarse una especie reducible, es capaz de aceptar u obtener un electrón del metal del Grupo 4 o del compuesto metálico del Grupo 4, reduciéndose y generando así un radical que es capaz de iniciar la polimerización de monómeros reactivos y resinas UPE. Por ejemplo, el compuesto organometálico de titanio o circonio se puede usar catalíticamente en relación con el benzopinacol y el peróxido. El benzopinacol sufre una disociación del enlace homolítico a baja temperatura catalizada por la especie organometálica de titanio o circonio. El radical resultante sufre una transferencia de electrones única al metal reduciéndolo desde el estado de oxidación IV al III. El metal luego reduce al peróxido o al diazocompuesto a una especie radical que inicia la polimerización por radicales libres. Este esquema se muestra a continuación:



Es bien sabido cómo se pueden sintetizar las resinas de poliésteres insaturados (UPE). El progreso de la reacción puede seguirse midiendo el índice de acidez de la mezcla. Se añaden glicoles junto con diácidos insaturados que incluyen anhídrido maleico y la mezcla se calienta de aproximadamente 179,5 °C (355°F) a aproximadamente 221,1°C (430°F) con alguna forma de agitación tal como agitación. El dicitopentadieno también se puede agregar con craqueo (química Diels-Alder) o bajo condiciones de hidrólisis para agregar al polímero. Los compuestos volátiles se eliminan, por ejemplo, por destilación y el índice de acidez (medido por la norma ASTM D1639-90) y la viscosidad (medida por la norma ASTM D1545-89) de la mezcla se controlan hasta que se alcanza el punto final deseado. Además, la reacción con los glicoles puede llevarse a cabo en presencia de aceites que contienen insaturación etilénica, como el aceite de soja. La mezcla de reacción se enfría y se agrega monómero para dar las resinas UPE deseadas. Se pueden agregar inhibidores al monómero para extender la estabilidad de la resina durante el almacenamiento.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados y anhídridos correspondientes útiles en la preparación de resinas de UPE incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y anhídrido maleico. Además, se pueden agregar otros ácidos, anhídridos o ésteres de los ácidos para modificar la composición química. Ejemplos de tales ácidos y anhídridos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tetrahidrofáltico, anhídrido ftálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnádico, anhídrido hexahidrofáltico y tereftalato de dimetilo. El ácido maleico y el anhídrido maleico se usan en realizaciones ilustrativas.

En el procedimiento pueden usarse otros materiales comúnmente utilizados en la síntesis de resinas de poliésteres insaturados, como disolventes, catalizadores de isomerización, catalizadores de condensación y promotores. Ejemplos de disolventes son los comúnmente conocidos en la técnica e incluyen hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y mezclas de disolventes. Los inhibidores utilizados comúnmente incluyen hidroquinona, p-benzoquinona, di-t-butilhidroquinona, t-butilcatecol y fenotiazina. Los catalizadores utilizados para promover la reacción de condensación incluyen ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, sales de zinc (por ej., acetato), compuestos de organoestaño (óxido de dibutilestaño) y otros materiales conocidos por los expertos en la técnica. Los catalizadores de isomerización pueden incluir aminas orgánicas tales como morfolina y piperidina.

Además, se describe un procedimiento de polimerización que comprende agregar a monómero reactivo con o sin un polímero insaturado una composición iniciadora de polimerización que comprende benzopinacol, un compuesto organometálico de titanio o circonio, y un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones que genera un radical que es capaz de iniciar la polimerización, y polimerizar el sistema reactivo. El procedimiento incluye el uso catalítico del compuesto que contiene un metal o un metal del Grupo 4 para provocar la disociación del enlace homolítico del benzopinacol lo cual genera un radical que experimenta una transferencia única de electrones al metal reduciéndolo del estado de oxidación IV al III, seguido de la reducción de la especie aceptora de electrones con el metal en el estado de oxidación III para generar un radical capaz de iniciar la polimerización, e iniciar la polimerización con el radical generado por la reducción de las especies que aceptan electrones.

De acuerdo con ciertas realizaciones ilustrativas, el procedimiento de polimerización comprende agregar un compuesto organometálico de titanio o de circonio a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo para preparar una primera mezcla, agregar un compuesto tipo benzopinacol y un peróxido o un diazocompuesto a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo para preparar una segunda mezcla, combinar dicha primera mezcla y dicha segunda mezcla, y polimerizar dicho monómero reactivo y/o polímero insaturado presentes en dicha primera y segunda mezcla combinadas.

Los ejemplos adecuados de resinas de UPE disponibles en el mercado que pueden usarse en este procedimiento incluyen Pedigree® 600 Styrene, Pedigree® 600 VT y Pedigree® 70 VT. Todas fueron sin catalizar, pero se pueden

curar con iniciadores convencionales tipo peróxido como TBP o peróxido de dicumilo. La presente descripción no se limita a las resinas UPE utilizadas en materiales aislantes eléctricos, sino que también podría usarse en materiales de moldeo y cualquier otro sistema de resina que utilice resinas UPE con monómeros reactivos tales como, por ejemplo, estireno, viniltolueno, ftalato de dialilo, acrilatos, metacrilatos, trimetilolpropano, triacrilato, bisfenol A acrilado, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de metilo, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, vinilpirrolidona, maleato de dialilo y butil vinilo éter.

En general, el procedimiento de catalizar poliésteres insaturados puede llevarse a cabo mediante dos técnicas. El primer procedimiento consiste en introducir el compuesto organometálico de titanio o circonio en la resina. Sin limitación, esto se puede lograr mediante un mezclado con paletas o la disolución con tiempo y temperatura. Algunos derivados son más solubles que otros y requieren menos energía para disolver el material en la resina UPE, mientras que otros requieren más energía para lograr la disolución. El benzopinacol se agrega a la resina UPE con mezcla. El benzopinacol también se puede disolver previamente o dispersar en otro líquido antes de agregarlo a la solución de resina UPE. Finalmente, el peróxido o el diazocompuesto aceptor de electrones pueden agregarse mezclando o disolverse previamente en otro disolvente si es necesario. Según ciertas realizaciones, el compuesto organometálico de titanio puede añadirse al material de resina UPE en concentraciones de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10% en peso. De acuerdo con ciertas realizaciones, el benzopinacol se puede agregar al material de resina UPE en concentraciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%. De acuerdo con ciertas realizaciones, el peróxido o diazocompuesto aceptor de electrones se puede agregar al material de resina UPE en concentraciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%. De acuerdo con realizaciones alternativas, el nivel de carga del sistema iniciador es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4% para el material de resina UPE.

El segundo método consiste en mezclar el compuesto organometálico de titanio o circonio con el sistema de resina para preparar una primera mezcla (parte A) y el benzopinacol/peróxido (o diazo) en una porción separada de la resina como una segunda mezcla (parte B) La proporción de la parte A a parte B se puede ajustar mediante la concentración de benzopinacol/peróxido y compuesto organometálico titanio/circonio para que la proporción de mezcla suministre la concentración deseada del paquete iniciador a la resina/monómero. El uso ventajoso de un sistema de 2 partes es que tanto la parte A y como la parte B exhiben buena estabilidad durante el almacenamiento. Con los sistemas basados en peróxido conocidos de la técnica anterior con alta reactividad, esto no es posible debido a los cortos tiempos de estabilidad. Se puede usar una relación de mezcla cercana a una relación 1:1 para un sistema de 2 partes. De acuerdo con ciertas realizaciones, el compuesto organometálico de titanio se puede agregar al material de resina UPE en concentraciones de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10%. De acuerdo con ciertas realizaciones, el benzopinacol y el peróxido (diazo) se pueden agregar al material de resina UPE en concentraciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%.

Es bien sabido que los titanocenos tienen actividad fotocatalítica en las regiones de luz UV y visible. Irradiar en esta región dará algo de polimerización por radicales libres, sin embargo, no será suficiente para curar suficientemente un artículo comercial. El uso de titanocenos en combinación con benzopinacol y peróxidos ofrece la oportunidad de un mecanismo de curación dual. La fotoactivación proporciona algo de polimerización por radicales libres seguida de calor que conducirá al curado final.

También es bien conocido en la técnica que el benzopinacol se sintetiza por excitación de benzofenona con luz UV en presencia de isopropanol. Se forman acetona y benzopinacol. Es obvio que esta metodología también podría usarse en un sistema catalítico en el que la benzofenona, el isopropanol, el metal de transición del Grupo 4 y un peróxido o diazocompuesto iniciarían el curado a baja temperatura. En este ejemplo, la benzofenona se acoplaría en presencia de luz UV para formar benzopinacol. Luego, el benzopinacol reduciría las especies de titanio (IV) a titanio (III) formando benzofenona como subproducto. El titanio (III) reduciría el peróxido para iniciar el curado y la benzofenona sería nuevamente reciclada a benzopinacol por la luz ultravioleta.

Los siguientes ejemplos se exponen para describir un método para sintetizar realizaciones ilustrativas del alcóxido de titanio o circonio de benzopinacol y preparar y usar el sistema iniciador de la polimerización con más detalle e ilustrar un método ejemplar de preparación y uso del sistema iniciador.

Síntesis del iniciador de alcóxido de titanio de benzopinacol

Se disolvieron dititanato de tetrabutilo, 0,053 moles (18,02 gramos), benzopinacol, 0,053 moles (19,4 gramos) y hexilenglicol, 0,027 moles (3,127 gramos), en 250 gramos de acetato de etilo y 250 gramos de tolueno y se mezclaron aproximadamente dos horas a temperatura ambiente. El acetato de etilo, el tolueno y el butanol desprendido se separaron por destilación al vacío (evaporador rotatorio) a 50°C hasta que el material se redujo a un líquido amarillo-marrón. Se añadieron 500 gramos de tolueno y se repitió el procedimiento de evaporación en el evaporador rotatorio. Se agregaron otros 500 gramos de tolueno y el procedimiento de evaporación en un evaporador rotatorio se repitió nuevamente. El resultado fue un material líquido/pasta amarillo-marrón, que luego se secó a 40°C hasta obtener una pasta algo más espesa.

Síntesis del iniciador de alcóxido de circonio de benzopinacol

Se disolvieron circonato de tetraisopropilo, 0,053 moles (17,3 gramos), benzopinacol, 0,053 moles (19,4 gramos) y

hexilenglicol, 0,027 moles (3,127 gramos), en 250 gramos de acetato de etilo y 250 gramos de tolueno y se mezclaron aproximadamente dos horas a temperatura ambiente. El acetato de etilo, el tolueno y el i-propanol desprendido se separaron por destilación al vacío (evaporador rotatorio) a 50°C hasta que el material se redujo a un líquido transparente. Se añadieron 500 gramos de tolueno y se repitió el procedimiento de evaporación en un evaporador rotatorio. Se agregaron otros 500 gramos de tolueno y el procedimiento de evaporación en un evaporador rotatorio se repitió nuevamente. El resultado fue un sólido incoloro, que luego se secó a 40°C.

Ejemplo comparativo 1 de polimerización

Se mezcló benzopinacol en Pedigree 600S al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 2 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 3 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la muestra estaba blanda y sólo estaba parcialmente curada con una superficie muy pegajosa.

Ejemplo comparativo 4 de polimerización

Se mezcló peroxibenzoato de t-butilo (TBP) con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 5 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló el peroxibenzoato de t-butilo en esta mezcla al 1% con una cuchilla Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 6 de polimerización

Se mezcló dititanato de tetrabutilo (TNBT) en Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló peroxibenzoato de t-butilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 7 de polimerización

Se mezcló dititanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la muestra estaba blanda y sólo estaba parcialmente curada con una superficie muy pegajosa.

Ejemplo 1 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,50% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló peroxibenzoato de t-butilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie libre de pegajosidad.

Ejemplo 2 de polimerización

Se mezcló dititanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló peroxibenzoato de t-butilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 1. La

muestra estaba completamente curada con una superficie dura (pegajosidad leve) después de una hora a 90°C.

- 5 La Tabla 1 demuestra que puede usarse un iniciador térmicamente estable tipo peroxiéster como TBP ($t_{1/2}$ 142°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y titanio a bajas temperaturas. El ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) es promovido por benzopinacol a Ti (III). Este a su vez reduce al TBP a un radical peroxi que es muy eficiente para facilitar la polimerización por radicales libres. Los ejemplos comparativos demuestran que el uso de TBP, benzopinacol o una especie de titanio sola, o como mezclas de dos, no promueven un curado completo a baja temperatura. Mientras que el benzopinacol y el titanio iniciarán el curado a bajas temperaturas (DSC), la inhibición del aire y la baja entalpía de reacción (DSC) impiden el curado completo.

Tabla 1

Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Sistema de resina	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S						
Benzopinacol	1	-	1	-	-	-	1	1	1
TNBT	-	-	-	-	-	1	1	-	1
Titanoceno	-	1	0,5	-	1	-	-	0,5	-
TBP	-	-	-	1	1	1	-	1	1
Análisis DSC Inicio (°C)	123,5	95,7	90,3	120,3	77	121,7	78,3	78,1	79,1
Análisis DSC Entalpía (J/g)	341,4	4,1	31,4	386,3	152,7	392,8	288,2	358,0	360,0
Curado	1 hora @ 80C	1 hora @ 80C	1 hora @ 90C						
Superficie después del curado	Sin curar	Sin curar	Muy pegajosa	Sin curar	Sin curar	Sin curar	Muy pegajosa	Ligera pegajosidad	Ligera pegajosidad
Dureza del disco			Blando				Blando	Duro	Duro

10

Ejemplo 3 de polimerización

- 15 Se mezcló dititanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, se mezcló peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad) después de una hora a 90°C.

Ejemplo 4 de polimerización

- 20 Se mezcló dititanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 2% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad) después de una hora a 90°C.

Ejemplo 5 de polimerización

- 25 Se mezcló dititanato de tetrabutilo en Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. El peróxido de dicumilo se mezcló luego con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 0,5% y se mezcló hasta que fue homogéneo. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (pegajosidad leve) después de una hora a 90°C.

Ejemplo 6 de polimerización

El titanato de tetrabutilo se mezcló con Pedigree 600S al 0,1% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (pegajosidad leve) después de una hora a 90°C.

Ejemplo 7 de polimerización

Se mezcló titanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 0,1% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 2% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (pegajosidad leve) después de una hora a 90°C.

Ejemplo 8 de polimerización

Se mezcló titanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 90°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (pegajosidad leve) después de una hora a 90°C.

Los ejemplos 3-8 en la tabla 2 demuestran que puede usarse un iniciador térmicamente estable tipo peróxido de dialquilo como el peróxido de dicumilo ($t_{1/2}$ 154°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y un metal de transición del Grupo 4, tal como titanio, incluso en cantidades catalíticas, a bajas temperaturas. El ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) es promovido por el benzopinacol a Ti (III). Este a su vez reduce el peróxido de dicumilo a un radical peroxi que es muy eficiente para facilitar la polimerización por radicales libres. El benzopinacol se puede usar en concentraciones más bajas (Ejemplo 5) pero produce un material ligeramente menos curado. También se pueden usar concentraciones más altas de peróxido (Ejemplos 4 y 7) aunque no se observaron mejoras en las propiedades.

Tabla 2

Ejemplo	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Resina	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
Benzopinacol	1	1	0,5	1	1	1
TNBT	1	1	1	0,1	0,1	0,5
Dicup	1	2	1	1	2	1
DSC, Temp. de inicio	77,3	84,7				90,6
DSC, Entalpía J/g	368,9	368,7				371,1
Superficie del disco* después del curado	Sin pegajosidad	Sin pegajosidad	Ligera pegajosidad	Ligera pegajosidad	Ligera pegajosidad	Sin pegajosidad
Dureza del disco	Duro	Duro	Duro	Duro	Duro	Duro
*Curado durante 1 h @ 90C						

Ejemplo comparativo 8 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 1% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo 9 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió a la mezcla benzopinacol al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. El material también se ensayó con un DSC Q200 Modulated. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Ejemplo 10 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió a la mezcla benzopinacol al 0,5% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Ejemplo 11 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,25% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió a la mezcla benzopinacol al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Ejemplo 12 de polimerización

Se mezcló dititanato de tetrabutilo con Pedigree 600S al 1% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló hidroperóxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió a la mezcla benzopinacol al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Ejemplo 13 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló hidroperóxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Ejemplo 14 de polimerización

Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,25% hasta obtener una mezcla homogénea. Se mezcló luego hidroperóxido de dicumilo con esta mezcla al 1,0% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se añadió benzopinacol a la mezcla al 1,0% y se mezcló hasta homogeneidad. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Los ejemplos 9-14 de la tabla 3 demuestran que puede usarse un iniciador térmicamente estable tipo peróxido de dialquilo como el peróxido de dicumilo ($t_{1/2}$ 154°C) y un hidroperóxido como el hidroperóxido de cumeno ($t_{1/2}$ 195°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y titanio, incluso en cantidades catalíticas, a bajas temperaturas. El ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) es promovido por el benzopinacol a Ti (III). Este a su vez reduce el peróxido de dicumilo o el hidroperóxido de cumilo a un radical peroxi que es muy eficiente para facilitar la polimerización por radicales libres. El ejemplo comparativo 8 demuestra que sin la presencia de benzopinacol, el ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) a Ti (III) se rompe y no tiene lugar el curado a baja temperatura.

Tabla 3

Ejemplo	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Resina	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
Benzopinacol	-	1	0,5	1	1	1	1
Titanoceno	1	0,5	0,5	0,25	-	0,5	0,25
TNBT	-	-	-	-	1	-	-
DICUP	1	1	1	1	-	-	-
Hidroperóxido de cumeno					1	1	1
DSC, Inicio J7g	128,2	98,9					
DSC, Entalpía J/g	369,6	371,5					
Superficie del disco* después del curado	Sin curar	Sin pegajosidad					
Dureza del disco		Duro	Duro	Duro	Duro	Duro	Duro

*Curado durante 1 h a 80°C

Ejemplo comparativo 9 de polimerización

5 Se mezcló Luprox 101 con Pedigree 600S al 1% hasta obtener una mezcla homogénea. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 10 de polimerización

10 Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló Luprox 101 con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Después de una hora a 80°C la muestra estaba blanda y parcialmente curada con una superficie pegajosa.

Ejemplo 15 de polimerización

15 Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló Luprox 101 con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

Ejemplo 16 de polimerización

20 El dicloruro de titanoceno se mezcló con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló Luprox 101 con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 0,5% con una paleta de Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

25 Los ejemplos 15 y 16 de la Tabla 4 demuestran que puede usarse otro iniciador tipo peróxido de dialquilo térmicamente estable como Luprox 101 ($t_{1/2}$ 164°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y un metal de transición del Grupo 4 como el titanio, incluso en cantidades catalíticas, a bajas temperaturas. El ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) es promovido por el benzopinacol hasta Ti (III). Este a su vez reduce Luprox 101 a un radical peroxi que es muy eficiente para facilitar la polimerización por radicales libres. Los ejemplos comparativos 9 y 10 demuestran nuevamente que sin la presencia de benzopinacol el ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) a Ti (III) se rompe y no tiene lugar el curado a baja temperatura.

30

Tabla 4

Ejemplo	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Resina	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
Benzopinacol			1	0.5
Titanoceno		0.5	0.5	0.5
Luprox 101	1	1	1	1
Superficie del disco* después del curado	Sin curar	Muy pegajosa	Sin pegajosidad	Sin pegajosidad
Dureza del disco		Blando	Duro	Duro
* Curado durante 1 h @ 80C				

Ejemplo 17 de polimerización

5 Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló AIBN con esta mezcla al 0,5% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 5. Después de una hora a 80°C la muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad).

10 El ejemplo 17 de la tabla 5 demuestra que puede usarse un iniciador diazo tal como AIBN ($t_{1/2}$ 101°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y titanio a bajas temperaturas. El ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) es promovido por benzopinacol hasta Ti (III). Este a su vez reduce el AIBN a un radical alquilo que es muy eficiente para facilitar la polimerización por radicales libres.

Tabla 5

Ejemplo	Ejemplo 17
Resina	Pedigree 600S
Benzopinacol	1
Titanoceno	0,5
AIBN	0,5
Disco	Curado durante 1 h@ 80C
Superficie después del curado	Sin pegajosidad
Dureza del disco	Duro

15 Ejemplo comparativo 11 de polimerización

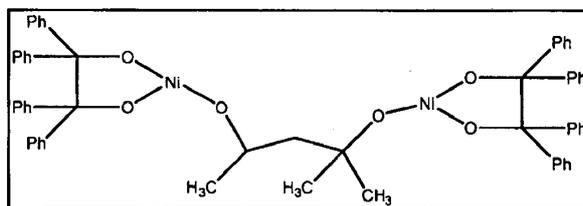
20 Se mezcló acetilacetato de aluminio con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 12 de polimerización

25 El borato de triisopropilo se mezcló en Pedigree 600S al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo comparativo 13 de polimerización

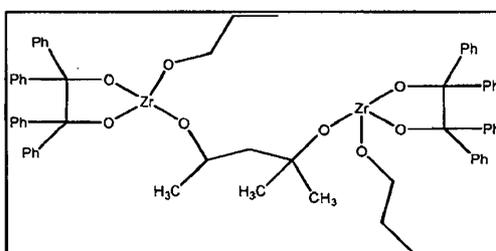
Iniciador 1- Se mezcló el iniciador basado en níquel que tiene la siguiente estructura



- 5 con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Se mezcló luego peróxido de dicumilo con esta mezcla al 1,0% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Después de una hora a 80°C la mezcla no estaba curada.

Ejemplo 18 de polimerización

Iniciador 2 – Se mezcló el iniciador basado en circonio que tiene la siguiente estructura



- 10 con Pedigree 600S al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló hidroperóxido de dicumilo con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una dispersión. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 6. La muestra estaba completamente curada con una superficie dura (sin pegajosidad) después de una hora a 80°C.
- 15

- 20 Los ejemplos 10 y 18 de la tabla 6 demuestran que puede usarse un iniciador térmicamente estable tipo peróxido de dialquilo como el peróxido de dicumilo ($t_{1/2}$ 154°C) y un hidroperóxido como el hidroperóxido de cumeno ($t_{1/2}$ 195°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y titanio o circonio, incluso en cantidades catalíticas, a bajas temperaturas. El ciclo catalítico de la reducción de Ti o Zr (IV) es promovido por benzopinacol a Ti o Zr (III). Esto a su vez reduce Dicup o hidroperóxido de cumilo a un radical peroxi que es muy eficiente para facilitar la polimerización por radicales libres. Los ejemplos comparativos 11-13 demuestran que los metales que no pertenecen al Grupo 4 no aceleran el curado a baja temperatura cuando se usan en combinación con benzopinacol y peróxido.

Tabla 6

Ejemplo	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo 18
Resina	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
Benzopinacol	1	1	1	1	1
Titanoceno	0,5				
Acetilacetato de aluminio		0,5			
Borato de tri-isopropilo			1		
Iniciador 1				0,5	
Iniciador 2					0,5
DICUP	1	1	1	1	
Hidroperóxido de cumeno					1
Superficie del disco* después del curado	Sin pegajosidad	No curada	No curada	No curada	Sin pegajosidad
Dureza del disco	Duro				Dura

* Curado durante 1 h@ 80°C

Ejemplos 19-22 de polimerización

- 5 Se dividió UPE 600S en dos porciones de igual peso. Una porción se mezcló con benzopinacol al 1% y peróxido (1%) con una paleta Cowles hasta obtener una solución. La segunda porción se mezcló con Tyzor GBA, una especie de organotitanio (IV). Ambas porciones son estables a temperatura ambiente durante varios días. A continuación, las dos porciones se mezclaron y dejaron curar a temperatura ambiente (25°C). Los resultados se muestran en la Tabla 7. Las muestras se curaron con una superficie inferior de superficie dura después de tres horas a 25°C. El ejemplo 22 exhibió también una superficie superior seca.
- 10 Los ejemplos 19-22 de la Tabla 7 demuestran que se puede utilizar un iniciador térmicamente estable tipo peróxido de dialquilo como el peróxido de dicumilo ($t_{1/2}$ 154°C) y un hidroperóxido como el hidroperóxido de t-butilo ($t_{1/2}$ 207°C) para curar monómeros y poliésteres insaturados en presencia de benzopinacol y un metal de transición del Grupo 4 como Tyzor GBA a temperatura ambiente y cortos períodos de tiempo. El uso de una combinación de especies de titanato como tal Tyzor GBA y titanoceno no sólo puede dar un material curado duro sino también una superficie seca y libre de pegajosidad. Estos ejemplos también demuestran la capacidad de usar dos soluciones estables que cuando se mezclan exhiben una alta reactividad, incluso curando a temperatura ambiente.
- 15

Tabla 7

Ejemplo	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Resina	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
Benzopinacol	1	1	1	1
Tyzor GBA	1	1	1	1
Titanoceno				0,5
DICUP	1			
Luperox 101		1		
Luperox TBH 70X			1	1
Superficie del disco*	Superficie húmeda después de 3 h	Superficie húmeda después de 3 h	Superficie húmeda después de 3 h	Sin pegajosidad después de 3 h
Dureza del disco	Duro	Duro	Duro	Duro

* Curado a 25°C

Ejemplos comparativos 14-15 de polimerización

5 Se mezcló el peróxido que se muestra en la Tabla 8 con Pedigree 70VT al 1,0% hasta obtener una mezcla homogénea. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Después de una hora a 80°C las muestras no estaban curadas.

Ejemplos 23-27 de polimerización

10 Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 70VT al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló peróxido con esta mezcla al 1% con una paleta de Cowles hasta obtener una dispersión. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1% con una paleta Cowles hasta obtener una solución. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Después de una hora a 80°C las muestras estaban completamente curadas con pegajosidad a no pegajosidad.

Los ejemplos 23-27 de la Tabla 8 demuestran que el monómero de viniltolueno también es curable a baja temperatura, como el estireno. Los ejemplos comparativos 14-15 demuestran nuevamente que sin la presencia de benzopinacol el ciclo catalítico de la reducción de Ti (IV) a Ti (III) se rompe y no tiene lugar el curado a baja temperatura.

15 Tabla 8

Ejemplo	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15
Resina	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)	RESINA DE POLIÉSTER PED 70 V.T. (307499)
Benzopinacol	1	1	1	1	1		
Titanoceno	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
DICUP	1						
Luperox 101		1					
Luperox THB70X			1				1
Hidroperóxido de dicumilo				1		1	
TBP					1		
Superficie H del disco*	Muy pegajosa antes y después del enfriamiento.	Superficie pegajosa en frío caliente	Ligeramente pegajosa en caliente, sin pegajosidad al enfriar	Ligera pegajosidad en caliente, sin pegajosidad al enfriar	Ligeramente pegajosa en caliente, sin pegajosidad al enfriar	No curó	No curó
Dureza	Blando	Duro	Duro	Duro	Duro		

*Curado a 80°C durante 1 h.

Ejemplos 28-32 de polimerización

20 Se mezcló dicloruro de titanoceno con Pedigree 600 Acrilato al 0,5% hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se mezcló peróxido con esta mezcla al 1,0% con una paleta de Cowles hasta obtener una solución. Luego se mezcló benzopinacol con esta mezcla al 1,0% con una paleta Cowles hasta obtener una solución. El material se curó luego a 80°C durante una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 9. Las muestras se curaron completamente con pegajosidad a no pegajosidad después de una hora a 80°C, excepto donde se indica. El peróxido de dicumilo y Luperox 101 no funcionaron tan bien como el hidroperóxido, pero curaron a temperaturas ligeramente más altas.

25 Los ejemplos 28-32 de la Tabla 9 demuestran que el monómero tipo acrilato también es curable a baja temperatura, al igual que el estireno. No todos los peróxidos son equivalentes, pero un experto en la materia podría optimizar las formulaciones para curar a la temperatura deseada, independientemente del monómero utilizado.

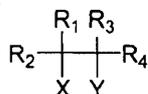
Tabla 9

Ejemplo	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31	Ejemplo 32
Resina	Pedigree 600 acrilato				
Benzopinacol	1	1	1	1	1
Titanoceno	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DICUP	1				
Luperox 101		1			
Luperox TBH70X			1		
Hidroperóxido de dicumilo				1	
TBP					1
Superficie H del disco*	No curada **	No curada ***	Ligeramente pegajosa	No pegajosa	No pegajosa
Dureza			Duro	Muy duro, agrietado	Duro
<p>* Curado a 80°C durante 1 h. ** Curado hasta disco duro cuando adicionalmente se mantuvo ~30 min más @ 95C *** Curado hasta disco duro cuando adicionalmente se mantuvo 1 hora más @ 95C</p>					

REIVINDICACIONES

1. Un sistema iniciador de polimerización, que comprende:

(i) Un compuesto tipo benzopinacol de la siguiente fórmula general:



5 en donde $R_1 - R_4$ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo,

(ii) Un compuesto organometálico de titanio o de circonio, y

(iii) Un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones capaz de reducirse y generar un radical capaz de iniciar la polimerización.

2. El sistema iniciador de polimerización según la reivindicación 1, en donde $R_1 - R_4$ son grupos fenilo no sustituidos.

10 3. El sistema iniciador de polimerización según la reivindicación 2, en el que dicho compuesto organometálico de titanio es un titanato seleccionado del grupo que consiste en titanato de tetrabutilo, titanato de tetra-t-butilo, titanato de tetrakispropilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de clorotributilo, titanato de diclorodibutilo, titanio diisopropóxido (bis-2,4-pentanodionato), titanio diisopropóxido bis(acetoacetato de etilo), tricloruro de ciclopentadieniltitanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanoceno, dicloruro de titanoceno alquil sustituido, ciclopentadienil titanio trimetóxido alquil sustituido, triisostearioilisopropóxido de titanio, tetrakis(bis-2,2-(aliloxi-metil)butóxido) de titanio, triacrilatometoxietoxietoxido de titanio, titanato de cresilo, triisopropóxido de feniltitanio y 3,6-dioxaheptanoato de titanio.

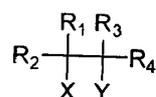
20 4. El sistema iniciador de polimerización según la reivindicación 2, en el que dicho compuesto organometálico de circonio es un circonato seleccionado del grupo que consiste en circonato de tetrabutilo, circonato de tetrakispropilo, circonato de tetra-n-propilo, circonio di-n-butóxido (bis-2,4-pentanodionato), (tetra-2,4-pentanodionato) de circonio, circonio diisopropóxido bis(acetoacetato de etilo), tricloruro de ciclopentadienilcirconio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio, dicloruro de circonoceno, dicloruro de circonoceno alquil sustituido y ciclopentadienil circonoceno trimetóxido alquil sustituido.

25 5. El sistema iniciador de polimerización según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto tipo peróxido se selecciona del grupo que consiste en hidroperóxidos, peroxiésteres, peróxidos de cetona, peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo, peróxidos cíclicos y mezclas de los mismos.

30 6. El sistema iniciador de polimerización según la reivindicación 5, en el que: (i) dichos hidroperóxidos se seleccionan del grupo que consiste en hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de tetrametilbutilo y mezclas de los mismos, (ii) en el que dichos peroxiésteres se seleccionan del grupo que consiste en peroxineodecanato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, y mezclas de los mismos, y (iii) en donde dichos peróxidos se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y sus mezclas.

35 7. El sistema iniciador de polimerización según la reivindicación 1, en el que dichos diazocompuestos se seleccionan del grupo que consiste en 2,2'-azodi(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azodi(hexahidrobenzonitrilo) y sus mezclas.

40 8. Un sistema iniciador de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende: (i) un producto de reacción de dicho compuesto tipo benzopinacol y dicho compuesto organometálico de titanio o de circonio, y (ii) un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones capaz de reducirse y generar un radical capaz de iniciar la polimerización, en el que dicho compuesto tipo benzopinacol tiene la siguiente fórmula general:

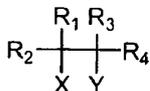


en donde $R_1 - R_4$ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.

45 9. Un procedimiento de polimerización que comprende: añadir una composición iniciadora de polimerización que comprende (A) una mezcla de (i) un compuesto tipo benzopinacol, (ii) un compuesto organometálico de titanio o de circonio, y (iii) un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones capaz de ser reducido, o (B) una mezcla de (i) el producto de reacción de un compuesto tipo benzopinacol y un compuesto organometálico de titanio o de circonio y (ii) un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones capaz de ser reducido por un compuesto organometálico

de titanio o de circonio, a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo; y polimerizar dicho monómero reactivo y/o polímero insaturado a una temperatura de 120°C o inferior;

en donde dicho compuesto tipo benzopinacol es de la siguiente fórmula general:

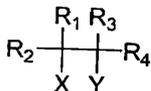


5

en donde R₁ - R₄ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.

10. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 9, que comprende: añadir un compuesto organometálico de titanio o de circonio a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo para preparar una primera mezcla; añadir un compuesto tipo benzopinacol y un peróxido o un diazocompuesto aceptor de electrones a un monómero reactivo, o a un polímero insaturado, o a una mezcla de polímero insaturado y monómero reactivo para preparar una segunda mezcla; combinar dicha primera mezcla y dicha segunda mezcla; y polimerizar dicho monómero reactivo y/o polímero insaturado presentes en dicha primera y segunda mezcla combinadas a una temperatura de 120°C o inferior;

en donde dicho compuesto tipo benzopinacol es de la siguiente fórmula general:



15

en donde R₁ - R₄ son cada uno grupos fenilo sustituidos o no sustituidos, y en donde X e Y son ambos grupos hidroxilo.