



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

CATALIZADORES Y ACELERANTES

Introducción:

La transformación de una resina poliéster del estado líquido al estado sólido, se denomina curado o endurecimiento.

El curado involucra la copolimerización de un monómero reactivo con las cadenas de poliéster. Este mecanismo forma un entrecruzamiento tridimensional de las cadenas del poliéster, con el monómero el cual convierte la resina en un material sólido infusible.

El curado de la resina, se inicia y propaga por radicales libres reactivos generados por la descomposición del catalizador de curado o iniciador. Este compuesto se agrega a la resina antes del procesamiento. Estos radicales son capaces de abrir los dobles enlaces, tanto en el monómero como en la cadena del poliéster. Por apertura de un doble enlace y la adición del radical al monómero o cadena de poliéster, se genera un nuevo radical el cual, en su turno es capaz de abrir un nuevo doble enlace. Este proceso continúa hasta que todos los dobles enlaces se abren y la reacción se detiene automáticamente. Teóricamente esto puede ser posible, pero de hecho las reacciones se van haciendo gradualmente más lentas y eventualmente se detienen, debido al incremento de inmovilidad de los reactivos en la red entrecruzada creciente. Una resina poliéster curada, siempre contiene algún monómero libre.

La cantidad depende entre otras cosas del sistema de curado, la resina, y la temperatura de curado. En una resina curada dada a una temperatura fija, el contenido de monómero residual es una medida de la eficiencia del catalizador seleccionado. Post-curado a temperaturas elevadas da un decremento marcado en el contenido de monómero residual.

Las resinas poliéster accesibles, comercialmente siempre contienen inhibidores. Estos compuestos se requieren para alargar la vida de almacenamiento de la resina. Estos inhibidores también ejercen una influencia en el curado. Ellos también reaccionan con los radicales libres formados por los catalizadores y los inactivan. Estos radicales inactivos son incapaces de iniciar la reacción de curado. El inhibidor en su turno, también se elimina.

Tan pronto como el contenido de inhibidor se reduce a valores bajos, los radicales pueden empezar la reacción de copolimerización. El contenido de inhibidor de una resina tiene una influencia distinta en el tiempo de gelado de la mezcla resina poliéster-catalizador. Por esta razón los inhibidores también son empleados para alargar el tiempo de gelado de la resina sin alteración de la cantidad de catalizador.



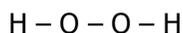
Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

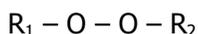
CATALIZADORES

Los peróxidos orgánicos, son la fuente principal de radicales libres empleada en la industria de procesado de poliéster. Sin embargo, otros productos como los compuestos AZO y los compuestos carbono-carbono también son aplicables como catalizadores, solo que son usados raramente.

Esto se ha debido a ciertas propiedades que los hacen menos aplicables, como la evolución de gas durante la descomposición y la imposibilidad de incrementar la reactividad. Los peróxidos orgánicos tienen el grupo químico característico –O-O en común. Estos pueden ser considerados como derivados del peróxido de hidrógeno.



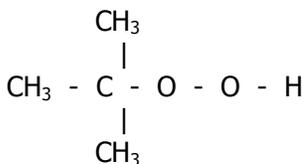
Por el reemplazo de uno o ambos átomos de hidrógeno por un grupo orgánico, se pueden formar varias clases de peróxidos orgánicos.



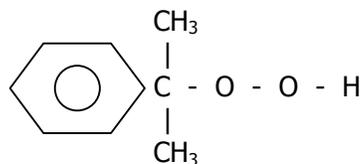
R_1 es un grupo orgánico y R_2 puede ser hidrógeno o también un grupo orgánico.

A continuación, se da un resumen de aquellos peróxidos aplicables en la industria del poliéster.

2.1 Hidroperóxidos R – O – O – H



Hidroperóxido de terbutilo



Hidroperóxido de Cumilo

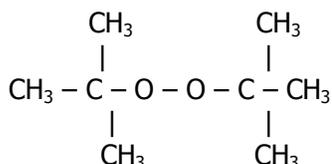
Los hidroperóxidos orgánicos raramente, son utilizados como catalizadores únicos, pero se utilizan en mezclas con peróxidos de cetonas. Estos reducen la actividad de los últimos y así viene a expresarse en mayores tiempos de gelado y menores picos de temperatura. Por esta razón, tales mezclas se recomiendan para el curado de secciones gruesas a manera de evitar exotermias demasiado altas. Varios catalizadores accesibles comercialmente se basan en mezclas de hidroperóxido de terbutilo y peróxido de metil etil cetona o peróxido de acetyl acetona y resultan algunas especialidades para el curado de secciones gruesas y técnicas de molde cerrado.



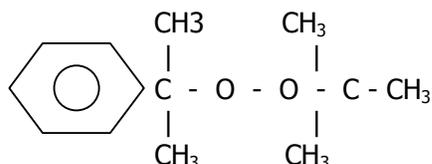
Casa Matriz
 Rubie 324
 Santiago
 Bodegas Generales
 Los Libertadores
 Lote 125 Colina
 Mesa Central
 4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

2.2 Peróxidos de dialquilo. $R_1 - O - O - R_2$



Peróxido de diterbutilo

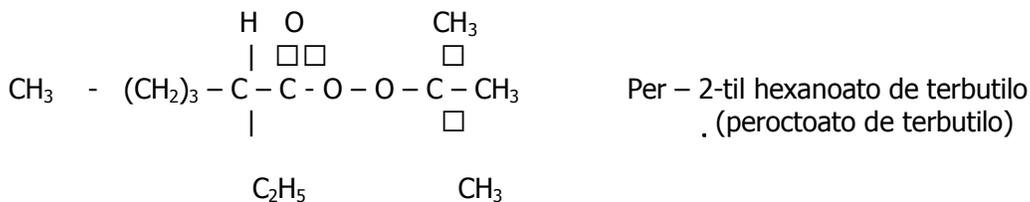
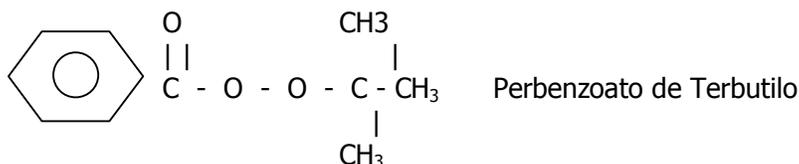


Peróxido de Terbutilo cumilo

Estos peróxidos son de importancia limitada para la industria de procesado del poliéster.

2.3 Peroxiesteres. $R_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{O} - R_2$

Aún cuando son muchos los peroxiesteres, solo algunos se utilizan en la industria del poliéster. Los más importantes son:



Las principales aplicaciones de estos catalizadores son en el curado a temperatura media y alta como es el caso de Pultrusión, Filament Winding, moldeados en prensa caliente (SMC-BNC), y recubrimientos de superficies.

Como quiera que algunos peroxiesteres se aceleran en alguna medida por compuestos metálicos, esto puede llevar a problemas en el caso de compuestos de moldeo.



Casa Matriz
 Rubie 324
 Santiago
 Bodegas Generales
 Los Libertadores
 Lote 125 Colina
 Mesa Central
 4 9 5 2 4 0 0

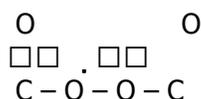
www.pq.cl

Las cargas pueden contener impurezas como el fierro y también los pigmentos se basan en compuestos metálicos. Por esto se puede esperar una reducción de la vida de almacenamiento de las resinas puras y de las mezclas de moldeo.

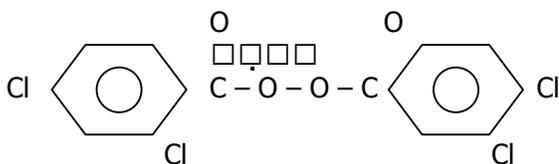
La aceleración de perésteres por jabones de cobalto, es útil para aumentar la velocidad de producción. El acelerador de cobalto generalmente hablando reduce las temperaturas críticas de los perésteres en 10°C.



2.4 Peróxidos de diacilo. $R_1 - C - O - O - C - R_2$



Peróxido de dibenzoilo



Peróxido de Bis - 2,4 - diclorobenzoilo

El Peróxido de benzoilo (PBO), es uno de los peróxidos que por más tiempo ha sido empleado en el poliéster insaturado. Como el material es un sólido, se fórmula en forma tal que su aplicación y manejo se simplifica.

La transformación de peróxido de benzoilo seco, está prohibida en la mayoría de los países, debido a que el peróxido puro es muy sensible a la fricción del choque. Cuando se le transporta como un material seco se hace bajo medidas de seguridad muy estrictas, como lo exigen las reglas de seguridad de envío y manejo en los Estados Unidos.

Para la industria del poliéster, el peróxido de benzoilo se provee en su mayor parte como una pasta al 50%, en un plastificante o como una suspensión fluida libre que contiene 50% de peróxido, que es muy fácil de manejar, y se disuelve fácilmente en la resina.

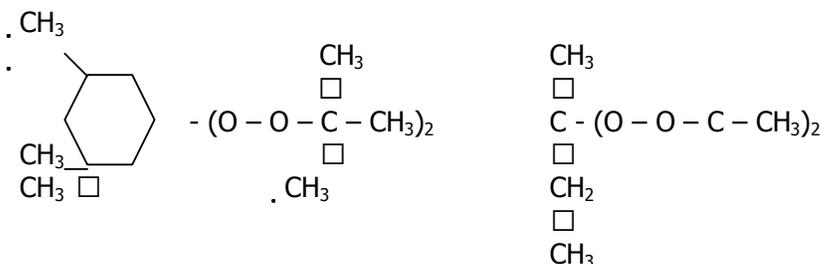
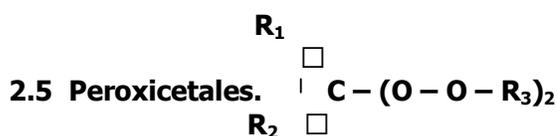


Casa Matriz
 Rubie 324
 Santiago
Bodegas Generales
 Los Libertadores
 Lote 125 Colina
Mesa Central
 4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

El peróxido de benzoilo es un catalizador atractivo en aquellos casos donde se requiere un curado rápido, en particular a temperaturas bajas. El peróxido se utiliza en grandes cantidades como endurecedor para rellenos poliéster y parches. Para éste propósito el material se suministra en tubos colapsables y también en cartuchos.

El peróxido de bis-2,4 dicloro benzoilo es más activo que el peróxido de benzoilo. Esto lleva por lo general a tiempos de gelado corto que ya no son de uso práctico. Sobre todo, el post-curado es pobre. El peróxido se usa en gran escala como iniciador de polimerización para acrilatos y como un agente vulcanizante para hules de silicón.



1,1 – Diterbutil peroxi
 3,3,5 – Trimetil ciclohexano

2,2 – Diterbutil peroxibutano

Los peroxicetales son iniciadores de primera importancia para el curado de resinas poliéster a altas temperaturas. Estos exhiben alguna característica remarcable que los hace muy útiles para ser aplicados como catalizadores en mezclas de moldeo en prensa caliente (SMC y BMC)

Las características son:

- Reactividad media, necesaria para el moldeo de partes complicadas debido a la fluidez suficiente que imparten a la mezcla.
- Buena estabilidad en la mezcla especialmente en presencia de un gran número de cargas y tipos de pigmentos.
- Alta eficiencia, que da como resultado contenidos bajos de monómero residual en el producto curado.

Los peroxicetales no pueden ser acelerados por los compuestos usuales como aminas y, con la excepción del fierro y el vanadio, por los metales de transición.



Casa Matriz
Rúbie 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

2.6 Peróxido de cetonas

Es importante dar una fórmula general debido a que se forman varios tipos de peróxido durante la preparación del producto. Estos tipos pueden estar considerados todos como peróxidos de cetonas.

Las formulaciones de peróxidos de cetona accesibles comercialmente son mezclas de los tipos de compuestos peroxídicos formados durante la fabricación de peróxidos en base a ciclohexanona. Estos compuestos peroxídicos siempre tienen grupos hidroperóxi. Algunas veces son denominados como hidroperóxido. Junto con el peróxido de hidrógeno estos compuestos están en equilibrio unos con otros. Los diferentes tipos de peróxido exhiben diferentes reactividades en las resinas poliéster cuando se usan junto con aceleradores de cobalto. Esta diferencia en reactividad es notable en el gelado también como en el curado.

La tabla a continuación, ha sido elaborada con cantidades de peróxido 0.1% como oxígeno activo y cantidad de acelerador 1% como cobalto metálico.

		H ₂ O ₂	MEK tipo 4	MEK tipo 3
Resina poliéster de usos generales	Tiempo de gelado a 20°C	5	35	350
	Curado	Pobre	Bueno	Bueno

Estas propiedades hacen imposible una comparación directa entre diferentes tipos de formulaciones de peróxidos de cetonas solo en base al contenido de oxígeno activo. El mejor método para comparar formulaciones de peróxido de cetonas en funcionamiento es, en base a tiempo de gelado y curados iniciales.

Los peróxidos de cetonas bien conocidos son:

- Peróxido de metil etil cetona PMEC
- Peróxido de ciclohexanona PCH
- Peróxido de metil isobutil cetona PMIBC
- Peróxido de acetyl acetona PAA
- Peróxido de alcohol diacetona PADA

Para la industria de proceso de poliéster los peróxidos de cetonas son de primera importancia. Estos son principalmente utilizados para el curado a temperatura ambiente, en conjunción con un acelerador de cobalto.

Los peróxidos de cetonas se caracterizan por su gran facilidad de manejo, seguridad y flexibilidad como catalizadores de curado. Son aplicables a una amplia variedad de poliéster con la excepción de algunos tipos de resinas (por ejemplo éster vinílicos).



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

Los peróxidos de cetonas actualmente en el mercado siempre son preparados y manufacturados junto con un agente plegmatizante como un plastificante, agua o cargas inertes. Los peróxidos de cetonas puros son demasiado peligrosos para fabricar y para manejar.

Algunos tipos de peróxidos de cetonas rinden pobremente en resinas de tipo éster vinílico. Cuando se usan junto con un acelerador de cobalto se observa una gasificación muy severa y la resina gela lentamente o no del todo. Especialmente los peróxidos de cetona del tipo 3 son excelentes agentes de curado para estas resinas.

3. Actividad del catalizador

La actividad de los peróxidos puede ser determinada y expresada de diferentes maneras:

3.1 Contenido de oxígeno activo

La cantidad de oxígeno activo de una cierta formulación de peróxido es una medida de la actividad de dicho producto. Esto es válido para la mayoría de los tipos de peróxidos. La determinación del contenido de oxígeno activo se puede llevar a cabo de acuerdo a los métodos que el fabricante de peróxidos puede suministrar.

3.2 Tiempo de gelado

Para el curado a temperatura ambiente, el tiempo de gelado es un parámetro excelente para determinar la actividad del catalizador. Cuando la determinación se lleva a cabo en una resina específica, con cantidades fijas de catalizador y acelerador, es posible tener una buena comparación entre sistemas de curado. Las determinaciones de tiempo de gelado también son muy útiles para estudiar la influencia de inhibidores, cargas y disolventes en el curado.

3.3 Curado inicial y final

El punto de gelado de una resina poliéster insaturada es la primera etapa en el curso del curado.

La última palabra en velocidad de este procedimiento y el curado final es determinado en gran parte por la capacidad de producción del procesador.

Existen varios métodos para determinar la velocidad de curado. Se utiliza la determinación de dureza, con instrumentos como el impresor Barcol 5, el impresor Shore D 6 y el instrumento de péndulo Persoz 7.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

3.4 Determinación de tiempo-temperatura a temperaturas elevadas.

Los catalizadores de alta temperatura se prueban en actividad y eficiencia por el registro de la exotérmica a temperaturas elevadas. En vez de trabajar a temperaturas bajas, los experimentos se corren a la temperatura requerida y con el peróxido escogido. Como consecuencia se obtienen:

- La eficiencia del sistema de curado (altura del pico de la exotérmica)
- La cantidad óptima del peróxido (tiempo de gelado y pico de temperatura)
- La temperatura crítica del peróxido
- La influencia de aditivos como inhibidores, cargas, promotores, pigmentos, etc., en el curso del curado.

La Temperatura crítica de un catalizador indica a que temperatura es a la que el catalizador en prueba, rápidamente genera radicales libres.

A continuación algunos peróxidos y sus correspondientes Temperaturas Críticas en resinas poliéster insaturadas altamente reactivas:

Peroxidocarbonato de Bis (4-terbutil ciclohexilo)	50°C
Peroxido de metil isobutil cetona	50°C
Per-2-etil hexanoato de terbutilo	60°C
Peróxido de dibenzoilo	70°C
Peróxido de 1,1-diterbutil -3,5,5 – trimetil ciclohexano	70°C
Peróxido de metil etil cetona	80°C
Peróxido de ciclohexanona	80°C
Perbenzoato de terbutilo	80°C
Hidroperóxido de terbutilo	80°C
Hidroperóxido de cumeno	90°C
Peróxido de terbutil cumilo	100°C
Peróxido de acetil acetona	100°C

La temperatura crítica de un peróxido da al procesador una indicación de la temperatura mínima requerida para activar el catalizador. Para propósitos de moldeo, en la mayoría de los casos se adopta una temperatura de 50 a 70°C por encima de la temperatura crítica, con el objeto de tener velocidades de producción suficientes.

3.5 Tiempo de vida media

Un método para indicar la reactividad de un catalizador es el tiempo necesario para descomponer la mitad del material a una temperatura dada. Las pruebas se llevan a cabo en un disolvente inerte como clorobenceno.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

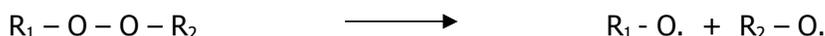
www.pq.cl

3.6 Monómero residual

La cantidad del monómero que queda en la resina curada es una indicación de la eficiencia del catalizador o sistema de curado. El contenido de monómero residual se determina por análisis químico. El contenido de monómero residual de una resina poliéster curada, no es sólo dependiente del sistema de curado empleado, sino también de la temperatura y del tiempo, el tipo de resina, la altura de una posible exotérmica, y la presencia de aditivos como inhibidores.

4. Activación

La descomposición de un peróxido orgánico puede tener lugar por cualquiera de dos causas, calor o por la influencia de un agente reductor. Estos compuestos hacen posible el procesado de resinas en una forma económica a temperaturas críticas de los catalizadores empleados. Cuando un peróxido orgánico en un sustrato apropiado se sujeta a calor, la unión de -O-O- se rompe y se forman dos radicales.



Estos dos radicales, son capaces de empezar la reacción que depende de la naturaleza química de los radicales y de la temperatura. Cuando un peróxido orgánico adecuado se sujeta a la influencia de un compuesto reductor este se decompone y formará los radicales libres. El esquema de la descomposición se muestra en base a un hidroperóxido y un acelerador de cobalto.



Las ecuaciones muestran que el cobalto primero es oxidado a la forma trivalente, la cuál es de color verde. Esto se puede observar también en la práctica cuando a una resina poliéster acelerada con cobalto es mezclada con peróxido de cetona como el peróxido de metil etil cetona.

La resina coloreada de rosa se torna en un color casi grisáceo. Este color es una mezcla del cobalto púrpura divalente y del cobalto trivalente verde. Las ecuaciones también muestran que el cobalto trivalente se reduce otra vez a la forma divalente original de tal manera que permanece activa durante la secuencia de curado total. Esto significa que verdaderamente pequeñas cantidades de cobalto eventualmente nos llevan a resultados óptimos, sin embargo la velocidad de curado será lenta.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

En el caso del peróxido de dibenzoilo el cuál normalmente se acelera con la ayuda de aminas aromáticas terciarias como la dimetil anilina, está bajo la influencia del peróxido también forma un radical.

Este radical es también capaz de reaccionar con los dobles enlaces presentes en la resina. El acelerador es consumido por el sistema y eventualmente podrá ser totalmente usado. Si un acelerador de amina terciaria se ha empleado en pequeña cantidad, se podrá encontrar una falla terminante en el curado, este no terminará a no ser que se incluya un post-curado apropiado en la secuencia de producción.

ACELERANTES

La habilidad de algunos compuestos para acelerar la descomposición de ciertos peróxidos orgánicos abre un amplio campo de aplicaciones para poliésteres insaturados. Esta propiedad, y la posibilidad de procesar resinas poliéster en moldes abiertos sin ninguna presión es entre otras cosas la razón del uso tan amplio de este producto como material de construcción.

Estos productos se conocen con el nombre de aceleradores (en los Estados Unidos son denominados como promotores), los cuales son capaces de descomponer un peróxido orgánico en radicales libres por debajo de las temperaturas críticas de los productos involucrados. No obstante que muchos compuestos han sido propuestos como aceleradores, solamente unos cuantos se emplean por la industria para el propósito mencionado.

Compuestos de Cobalto

Las sales de cobalto principalmente son derivados de ácidos grasos como el ácido -2-etil hexanoico, ácido -,5,5-trimetil hexanoico y también de ácido nafténico. La parte ácida sólo juega un papel en la solubilidad de la resina. La actividad del acelerador depende de la concentración de cobalto divalente. Los aceleradores de cobalto se pueden obtener comercialmente con varias cantidades de cobalto. Los productos son 1%, 6%, 10%, 12% de contenido de cobalto son los más comunes.

Los aceleradores de cobalto se agregan en cantidades que van del 0.002% a 0.05% calculado como contenido metálico en la resina. En la industria de los recubrimientos de superficies, ciertas resinas poliéster que secan al aire requieren de incrementar a 0.06% de cobalto para obtener propiedades finales óptimas.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

Los aceleradores de cobalto son casi exclusivamente empleados con peróxidos de cetonas.

La combinación de peróxidos de cetonas-cobalto ofrece a la industria un sistema casi ideal para el curado a temperatura ambiente. El tiempo de gelado velocidad de curado se puede ajustar fácilmente por variación en un amplio rango de la cantidad de acelerador o peróxido, o bien de ambos componentes.

Los aceleradores de cobalto son compuestos de color púrpura, los cuales, imparten una coloración rosada al producto terminado. Esta coloración, se puede reducir por disminución de la cantidad de cobalto o por el uso de mezclas de aceleradores metálicos.

Los aceleradores de cobalto también son efectivos con peroxiésteres, no obstante, se requieren temperaturas elevadas para tener las velocidades de producción requeridas. En general la temperatura crítica de los perésteres e hidroperóxidos cuando se usa en conjunción con cobalto se reducen por 10 a 20°C. La combinación da como resultado un curado rápido.

Compuestos Aromáticos Terciarios

Las aminas aromáticas terciarias son pre-eminentemente el acelerador para el peróxido de benzoilo. La combinación de peróxido de benzoilo más acelerador de amina se caracterizan por el curado rápido de la resina aún a temperaturas bajas. La amina terciaria se usa durante el curso del curado. La manera más fácil de ajustar los tiempos de gelado requeridos, con los aceleradores de cobalto por variación de la cantidad, solamente es aplicable parcialmente con los aceleradores de amina terciaria.

Para ajustar el tiempo de gel y también el tiempo de curado, el procesador puede usar varios tipos de amina con diferente actividad. De esta forma siempre es posible agregar acelerador suficiente a la resina con el tiempo de gelado requerido. En la industria del procesado de poliéster, son 3 las aminas aromáticas terciarias que se utilizan usualmente como aceleradores para el peróxido de benzoilo:

N,N – dietil anilina (DEA)
N,N, - dimetil anilina (DMA)
N,N, - dimetil paratoluidina (DMPT)

Estos tres compuestos exhiben diferencias de actividad entre ellos de alrededor de 3 a 8 veces. El DEA es el acelerador más lento y el DMPT es el acelerador más rápido.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

La velocidad de curado es proporcional a la cantidad de acelerador de amina usada. A un tiempo de gelado fijo, la velocidad más rápida de curado se obtiene con una cantidad mayor de amina lenta.

La estabilidad de una resina poliéster con aceleradores de amina terciaria es limitada. Esto contrasta con resinas poliéster aceleradas con cobalto, las cuales muestran una vida útil en bote más larga.

Compuestos de Vanadio

Los aceleradores de vanadio, son aplicables con peróxidos de cetona, peroxiésteres e hidroperóxidos. Las resinas poliéster usadas con uno de estos peróxidos acelerada con compuestos de vanadio curan muy rápidamente.

No obstante esta propiedad, los aceleradores de vanadio nunca han tenido una aceptación amplia. Esto probablemente se deba a su relativo alto precio y desventajas como sensibilidad a la humedad, cargas, pigmentos, etc. Los aceleradores de vanadio cobalto muestran influencia negativa uno del otro.

Mezclas de ambos aceleradores muestran rendimientos muy pobres. Esto también en el caso cuando se moldean dos capas juntas, una acelerada con compuestos de cobalto, la otra con acelerador de vanadio. En la interfase se puede observar un curado pobre y aún no curado.

A continuación se muestra una tabla con las propiedades de varios sistemas peróxido-acelerador

	PBO + Amina terciaria	Peróxido de cetona + cobalto	Peróxido de cetona o hidroperóxido + vanadio
Vida útil en bote, del poliéster + peróxido	Moderada	Corta	Corta
Vida útil en bote, del poliéster + acelerador	Moderada	Larga	Corta
Tiempo de curado	Variable	Variable	Corto



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

Sensibilidad a:			
• Inhibición de aire	Fuerte	Moderado	Fuerte
• Humedad	Nada	Fuerte	Fuerte
• Acabado de Vidrio	Nada	Débil	Moderado
• Pigmento más carga	Pocas veces	Casi siempre fuerte	Reacción con óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc.
Color después del curado	Moderado	Débil	Moderado
Coloración por la luz	Fuerte	Nada	Nada
Coloración por el calor	Fuerte	Débil	Débil

Y en la tabla que sigue, se puede ver el efecto del Cobalto y la Acetil Acetona en la eficiencia del curado de algunos peroxiésteres en una resina poliéster altamente reactiva.

Resina poliéster insaturada	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Perbenzoato de terbutilo	1	1	1						
Per - 3,3,3,5 - trimetil hexanoato de terbutilo				1	1	1			
Per - 2 -etil hexanoato de terbutilo							1	1	1
Per - 2 - etil hexanoato (1% de cobalto)		1	1		1	1		1	1
Acetil Acetona			0.1			0.1			0.1
Temperatura de Curado (°C)	90	90	90	80	80	80	70	79	70
Tiempo de gelado (min)	18.3	3.5	1.2	27	6.5	2.3	12.2	5.8	2.1
Tiempo mínimo de curado (min)	20.5	4.3	2.2	30.7	7.3	3.4	13.8	7.0	3.5
Pico de Temperatura (°C)	231	245	239	233	244	239	229	228	228



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

Otros compuestos como el ácido ascórbico, tioles y fosfinas se han propuesto como promotores, pero con pocas excepciones nunca han conseguido aceptación en el mercado.

Promotores muy potentes son las beta-dicetonas como la acetyl acetona y el ester metílico o etílico del ácido aceto acético. Estos compuestos solo exhiben el efecto promotor con cobalto y algunos otros compuestos metálicos. Las beta dicetonas no solo son aplicables con peróxidos de cetonas más cobalto, sino también con peroxiésteres y cobalto.

Otros aceleradores

Además del cobalto, vanadio y aceleradores de amina terciaria se han propuesto otros compuestos como aceleradores para peróxidos orgánicos. La experiencia ha enseñado que ninguno supera a los productos de costumbre en eficiencia y rendimiento. Entonces estos se utilizan solamente en escalas muy limitadas. A estos aceleradores pertenecen productos como fierro, como manganeso y compuestos de estaño, tioles y compuestos de fósforo y azufre, etc. Algunas veces se utilizan mezclas de compuestos metálicos, como mezclas de cobalto y cobre con el objeto de reducir la altura de la exotérmica o mezclas de cobalto, cobre, magnesio y calcio para reducir el color de la resina curada. Las mezclas de sales de cobalto y sales de potasio se emplean para reducir la cantidad de cobalto, para mejorar el color y reducir los costos de los aceleradores.

Promotores o co-aceleradores

En algunos casos el rendimiento de una combinación de peróxido orgánico-acelerador no satisface a los usuarios. En vez de escoger otra combinación o incrementar la dosificación a niveles más altos que resultan inconvenientes económicamente se eligen algunos promotores. Los promotores incrementan la actividad de los sistemas catalizador-acelerador, estos vienen a manifestarse en la reducción de los tiempos de gelado y curado. La aplicación de promotores es significativa bajo condiciones extremas de curado o cuando se requieren ciclos de curado extremadamente cortos. Los promotores bien conocidos son los aceleradores de amina terciaria para sistemas basados en peróxidos de cetonas y cobalto. El más empleado es la dimetil anilina.

Inhibidores

Los inhibidores se requieren para extender la vida útil de las resinas poliéster no catalizadas. Los inhibidores exhiben una influencia clara en la velocidad de curado de una resina poliéster. En primer instancia, esta influencia solamente se nota en el tiempo de gelado, pero con un incremento de las cantidades de inhibidor, este efecto retardante se observa, tanto en el curado inicial, como total.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

Los inhibidores son útiles para regular el tiempo de gelado a cantidades fijas de peróxido-acelerador y mantener el tiempo de gelado al valor normal, por adición de una pequeña cantidad de inhibidor.

Seguridad de peróxidos

Los peróxidos orgánicos como se emplean en la industria del poliéster son materiales relativamente inestables. Esta inestabilidad es una condición sine qua non para que un catalizador sea activo para el propósito que se intenta. Para hacer la manufactura, transportación, almacenamiento y manejo posibles, se toman medidas de precaución para evitar reacciones indeseadas.

Las propiedades peligrosas del peróxido orgánico varían de acuerdo a la estructura molecular y concentración (contenido de oxígeno activo). Muchos peróxidos son demasiado peligrosos para ser manufacturados y manejados en forma pura y por lo tanto se diluyen con una sustancia inerte. Este procedimiento se llama plegmatización. Los plegmatizantes típicos son líquidos como el agua, plastificantes o sólidos como el yeso.

Los plegmatizantes se escogen para usarse en catalizadores para procesado de poliéster de manera que no tengan influencia o ésta sea muy pequeña, en la eficiencia del curado de los perésteres. Los plegmatizantes sin embargo, hacen a los peróxidos seguros para el manejo dentro de ciertos límites. Muchos plegmatizantes no imparten características de retardo de flama a los peróxidos, así deben mantenerse reglas estrictas a éste respecto. Los peróxidos deben ser transportados y almacenados bajo condiciones frescas fuera de la luz directa del sol. Deben evitarse toda clase de fuentes de chispas y flamas abiertas. Los peróxidos orgánicos nunca deben ponerse directamente en contacto con agentes reductores como sales metálicas, aminas, ácidos fuertes.

Los aceleradores pertenecen a estos grupos y las medidas de precaución son directamente particularmente importantes para estos materiales.

Los peróxidos deben ser transportados y almacenados separados de cualquier fuente de contaminación.

Como los peróxidos orgánicos son materiales fuertemente oxidantes, debe evitarse dentro de todas las circunstancias cualquier contacto con la piel y en particular los ojos.

La selección del sistema de curado

La industria del procesado de poliéster se caracteriza por una amplia división en los campos de aplicación y técnicas de aplicación. Este hecho requiere una gran diversificación de sistemas de catalizadores-aceleradores para cubrir el amplio campo y para garantizar un curado óptimo de la resina.



Casa Matriz
Ñuble 324
Santiago
Bodegas Generales
Los Libertadores
Lote 125 Colina
Mesa Central
4 9 5 2 4 0 0

www.pq.cl

La manera más práctica de hacer un agrupamiento de catalizadores para la industria del poliéster es de acuerdo a la temperatura de proceso. Una división práctica es en grupos.

- Curado a temperatura ambiente. El curado siempre se lleva a cabo con combinaciones de catalizador-acelerador
- Curado a temperaturas elevadas. En estos procesos el peróxido se aplica algunas veces junto con un acelerador. Pero en muchos campos la adición de un acelerador es superflua. La temperatura de curado requerida y la temperatura crítica del peróxido entre otras cosas juegan una parte importante en la selección.
- Curado a alta temperatura. El curado a alta temperatura se lleva a cabo con excepción de muy pocos casos sólo con catalizadores. La velocidad de curado requerida se puede ajustar fácilmente y regular por la temperatura de curado y la selección del catalizador.

Información obtenida de artículo *Resinas Poliéster Insaturadas / Curado y Catalizadores de Curado*
Ing. L. Roskott
Akzo Chemie Nederland
Research Center Deventer