



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 449**

51 Int. Cl.:
C08G 18/68 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06776989 .3**
96 Fecha de presentación : **21.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1917286**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Recubrimiento de resina del tipo "gel coat", a base de composiciones de moldeo, de resinas híbridas de poliéster-poliuretano, que comprenden unidades derivadas de isocianatos alifáticos.**

30 Prioridad: **23.08.2005 US 710641 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2009

73 Titular/es: **Cook Composites & Polymers Company**
820 East 14th Avenue
North Kansas City, Missouri 64114, US

72 Inventor/es: **Morris, Larry;**
Holley, Woody;
Seroogy, Ken y
Bauchet, Frédéric

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 327 449 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

Recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, a base de composiciones de moldeo, de resinas híbridas de poliéster-poliuretano, que comprenden unidades derivadas de isocianatos alifáticos.

La presente invención, se refiere a resinas del tipo “gel coat” fabricadas a base de resinas híbridas. En uno de sus aspectos, la invención, se refiere a resinas del tipo “gel coat”, que comprenden una resina poliéster en combinación con una resina de poliuretano, mientras que, en otro de sus aspectos, la invención, se refiere a resinas del tipo “gel coat”, en las cuales, el poliuretano, comprende unidades derivadas de isocianatos alifáticos.

Las resinas híbridas de poliéster-poliuretano, son ya conocidas en el arte especializado de la técnica de composiciones termoestables, (por ejemplo, a raíz de la patente estadounidense USP 5.153.261). Estas resinas, son normalmente más tenaces que los poliésteres, y más duras, y menos caras que los poliuretanos. De entre estas resinas, son típicas aquellas que comprenden un poliol poliéster insaturado con terminales hidroxilo, un monómero etilénicamente insaturado (como por ejemplo estireno), y un poliisocianato. Éstas se adaptan fácilmente a muchas técnicas comunes de moldeo de termoestables que se emplean en el momento presente en las industrias del poliuretano y del poliéster insaturado. Son representativas de estas resinas, las resinas híbridas Xynocot®, comercialmente obtenibles en el mercado, de procedencia de la firma Cook Composites and Polymers.

Las resinas híbridas, son resinas de dos componentes o sistemas por partes, que comprenden una parte A y una parte B. La parte A, contiene el poliisocianato y un catalizador de poliéster, mientras que, la parte B, contiene el poliéster-poliol insaturado provisto de terminales hidroxilo/solución de monómero insaturado, opcionalmente, con un catalizador de poliuretano y/o una carga. Al mezclar las partes A y B conjuntamente, bajo unas condiciones apropiadas, se forma una red estructural interpenetrante de cadenas moleculares. El componente poliéster de la mezcla, proporciona la función de la extensión de la cadena, mientras que, el componente poliisocianato, proporciona la función de reticulación. El resultado, es una parte o pieza moldeada o recubrimiento, el cual muestra una tenacidad y propiedades térmicas mejoradas, con respecto a los dos componentes individuales, solos.

Las resinas de recubrimiento de los tipos “gel coats”, se utilizan, típicamente, como la capa de superficie exterior o externa de artículos moldeados a base de materiales compuestos del tipo “composite”, debido al hecho de que, éstas, imparten una apariencia uniforme y duradera al artículo. Las resinas de poliésteres insaturados, se utilizan ampliamente para las resinas del tipo “gel coat” de mármol cultivado y marino, debido al hecho de que, éstas, son baratas, es fácil trabajar con ellas, y curan a la temperatura ambiente. Adicionalmente, además, estas resinas, proporcionan una superficie fuerte, flexible, resistente a la abrasión y al impacto. No obstante, estas propiedades de recubrimiento, requieren la mejora de ciertas aplicaciones que provocan una alta tensión, tales como las consistentes en las aspas de molinos de viento. Estas aplicaciones, requieren un recubrimiento con resistencia a la humedad y tenacidad (como por ejemplo, resistencia al agrietamiento) superiores, y unas propiedades similares que protejan a los laminados subyacentes de la deterioración y de las fuerzas provocadas por las inclemencias del entorno medioambiental.

En una forma de presentación, la invención, es una composición de resina del tipo “gel coat”, la cual comprende:

A. una composición de la parte A, que comprende un compuesto de isocianato polifuncional, alifático, y un iniciador de polimerización por radicales libres; y

B. una composición de la parte B, que comprende un poliéster-poliol, etilénicamente insaturado, substancialmente exento de agua, y un catalizador de poliuretano.

Las composiciones de resinas híbridas, comprenden aproximadamente de un 10 a un 50 por ciento, en peso, de la parte A, y aproximadamente de un 50 a un 90 por ciento, en peso, de la parte B. El factor de relación molar, correspondiente al valor de relación molar de los grupos NCO con respecto a los grupos OH, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 0,3 y 2,0, de una forma preferible, entre 0,5 y 1,5. El isocianato polifuncional alifático, en la parte A, tiene un contenido de NCO correspondiente a un valor que va de un 5 a un 50 por ciento, de una forma preferible, de un 10 a un 35 por ciento. La composición de la parte A, puede contener un disolvente no interferente, como por ejemplo, estireno y, la composición de la parte B, tiene, de una forma típica, un valor de ácido correspondiente a un valor de 10, ó menos, de una forma preferible, de un valor de 5 ó menos (basado en sólidos), y un número de hidroxilos, en sólidos, correspondiente a un valor de 120-170, de una forma preferible, de 100 a 160. Para usos en el exterior, la composición de la parte B, se encuentra, de una forma preferible, libre de hidrógenos o de carbonos terciarios, éter-glicoles y residuos de ácido tereftálico.

En otra forma de presentación, la invención, es un artículo que comprende una resina del tipo “gel coat”, fabricado a base de resina híbrida.

El monómero etilénicamente insaturado utilizado en la composición de la parte A de la resina híbrida, puede ser un monómero etilénicamente insaturado, capaz de reticular el poliéster-poliol insaturado, vía polimerización con adición de vinilo. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados, son el estireno, o-, m- p-metil-estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, tert.-butil-estireno, difenilbenceno, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, y mezclas de dos o más monómeros insaturados. El monómero preferido, es el estireno, debido al hecho de que, éste, proporciona una solución de monómero económica.

ES 2 327 449 T3

El poliéster-poliol insaturado, tiene por lo menos una porción de alqueno dicarboxílico, y éste es, de una forma preferible, un oligómero de un compuesto de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, obtenido mediante la reacción de condensación de uno o más de un ácido o anhídrido di- ó policarboxílico, saturado, y un ácido o anhídrido di- ó policarboxílico, insaturado, con un glicol o un alcohol polihídrico. El poliéster-poliol etilénicamente insaturado, puede también prepararse a partir de ácido(s) o anhídrido(s) di- ó policarboxílico(s) saturado(s) o insaturado(s), con glicoles y/o alcohol(es) polihídrico(s). Los polioles utilizados en la presente invención, tienen un número o valor de ácido inferior a cinco y, de una forma preferible, inferior a aproximadamente dos. Adicionalmente, además, los polioles utilizados en esta invención, tienen unos pesos equivalentes correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre aproximadamente 250 y aproximadamente 1000 y, de una forma preferible, entre aproximadamente 250 y aproximadamente 500. Los ejemplos de ácidos di- ó policarboxílicos saturados, apropiados, incluyen al ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebáico, y mezclas de dos o más de estos compuestos, siendo el ácido isoftálico el que se prefiere. Los ácidos o anhídridos carboxílicos insaturados preferidos, incluyen al ácido maléico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido cloromaléico, ácido alilsuccínico, ácido itacónico, ácido mesacónico, sus anhídridos o mezclas de dos o más de estos compuestos, siendo el anhídrido maléico la elección que se prefiere. Los ejemplos de alcoholes polihídricos que son de utilidad en la presente invención, incluyen al neopentil-glicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, polietilen-glicoles, glicerol, manitol, 1,2-propanodiol, penta-eritritol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butilenglicol, y mezclas de dos o más de tales compuestos. Para su uso en el exterior, la composición de la parte B, se encuentra preferiblemente exenta de hidrógenos, éter-glicoles y residuos de ácido tereftálico.

La parte B, debería encontrarse substancialmente exenta de agua. "Substancialmente exenta de agua", significa el hecho de que, el contenido de agua de la parte B, sea lo suficientemente bajo, como para evitar que se formen unos niveles inaceptables de espumación. De una forma preferible, la parte B, comprende una proporción de agua, correspondiente a un valor que no sea superior a 2000 ppm de agua, de una forma preferible, que no sea superior a 1000 ppm de agua, en base al peso total de la parte B.

El compuesto de isocianato alifático, al cual se hace típicamente referencia como un poliisocianato alifático, debe tener por lo menos dos grupos funcionales, y se capaz de reaccionar con el poliéster-poliol. Los ejemplos de compuestos de isocianato apropiados, incluyen al 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato, hexametildiisocianato, isoforon-diisocianato y sus biurets y formas trímeras, cíclicas. De una forma preferible, el compuesto de isocianato alifático, es hexametildiisocianato, de una forma más preferible, las formas dímeras y trímeras procedentes de un hexametildiisocianato.

En una forma de presentación, el compuesto de isocianato alifático, puede estar modificado con un polioliol, tal como un glicol, para proporcionar una forma polimérica, para la facilidad de manejo. De una forma típica, el contenido de isocianato, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 50%, de una forma preferible, de aproximadamente un 10% a aproximadamente 35%, en base al peso molecular combinado del compuesto de isocianato alifático.

Los catalizadores de polimerización por radicales de utilidad en la producción de composiciones de resinas híbridas de la presente invención, son catalizadores de polimerización de vinilo, tales como los peróxidos, persulfuros, perboratos, percarbonatos, y compuestos azóicos, o cualquier otro catalizador apropiado, capaz de catalizar la polimerización de vinilo del poliéster-poliol y/o el monómero etilénicamente insaturado. Son ilustrativos de una reducida cantidad de estos catalizadores, el peróxido de benzoílo (BPO), el peroxibenzoato de tert.-butilo (TBTB), el 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, el peróxido de dibenzoílo, el peróxido de laurilo, el peróxido de di-tert.-butilo, el peróxido-carbonato de diisopropilo, y el peroxi-2-etilhexanoato de tert.-butilo. Pueden también utilizarse promotores, en combinación con los catalizadores de peróxido de polimerización de vinilo, para controlar la tasa de la iniciación por radicales libres. Un promotor de peróxido de benzoílo común, es la N-N-dietilanilina.

Los catalizadores que son de utilidad en la catalización de la formación de poliuretanos, en la producción de la resinas híbridas en concordancia con la presente invención, incluyen a: (a) las aminas terciarias tales como la N,N-dimetilciclohexilamina; (b) las fosfinas terciarias, tales como las trialkilfosfinas; (c) bases fuertes, tales como los álcalis y los hidróxidos de metales alcalino-térreos, los alcóxidos, y los fenóxidos; (s) las sales de metales ácidos de ácidos fuertes, tales como el cloruro férrico; y (e) los compuestos organometálicos, tales como el dilaurato de dibutilestano, el carboxilato de bismuto y el quelato de circonio-2,4-pentanodiona. Otros catalizadores comúnmente utilizados para la fabricación de poliuretanos, pueden encontrarse en la patente estadounidense US 4.280.979.

Las resinas híbridas de la invención, pueden prepararse mediante un procedimiento basado en técnicas de moldeo líquido reactivo ó de moldeo por compresión, comúnmente empleadas en las industrias del poliuretano o del poliéster insaturado. El moldeo líquido, es la inyección directa o colada de una resina híbrida, al interior de un molde (moldeo cerrado), o sobre un molde (moldeo abierto). En el moldeo cerrado de inyección líquida, el poliisocianato y el poliéster provisto de grupos terminales hidroxilo, en la solución de monómero (polioliol), se introducen, por separado, al interior de la cámara de un cabezal de mezcla, en donde, los dos componentes, se mezclan. Con el mezclado, la reacción híbrida, se inicia instantáneamente, a cuyo efecto, la tasa de reactividad, es independiente del catalizador utilizado. La corriente líquida del híbrido, se inyecta entre las dos mitades del molde, en donde continúa la reacción entre los varios componentes del sistema del sistema de resina híbrido. Después de un transcurso de tiempo suficiente de curado, de una forma típica, un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 a 120 minutos, de una forma preferible, de 2 a 60 minutos, la parte o pieza, se retira del molde. La parte o pieza, puede utilizarse de la forma

ES 2 327 449 T3

que se ha moldeado, o ésta puede post-recocerse adicionalmente, en un horno. Las técnicas usuales de moldeo líquido, en molde cerrado, incluyen al moldeo de resina por transferencia (RTM), al moldeo de inyección mediante reacción (RIM), y al moldeo de inyección por reacción, estructural (S-RIM).

5 Es también un objeto de la presente invención, la obtención de una composición de resina, curable, que comprende por lo menos una resina híbrida tal y como se define en concordancia con la presente invención, la cual puede utilizarse para preparar, mediante curado, recubrimientos tales como los consistentes en “gel coats” (es decir recubrimientos de resina del tipo gel coat) (o “barrier coats” - es decir recubrimientos de barrera del tipo barrier coat), o artículos
10 moldeados de materiales compuestos del tipo “composite”. Así, de este modo, las resinas de la invención, pueden utilizarse para otros artículos moldeados de materiales compuestos del tipo “composite”, basados en SMC, BMC, DMC ó para recubrimientos, como por ejemplo los del tipo gel coats (o barrier coats).

Los citados recubrimientos, pueden aplicarse a sustratos moldeados de materiales compuestos del tipo “composite” fabricados a base de, o bien ya sea una resina en concordancia con la presente invención, o bien ya sea otras
15 resinas, incluyendo a UPR ó éster vinílico, o cualesquiera otras resinas termoestables.

El moldeo por inyección líquida a molde abierto, sigue el mismo procedimiento, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la resina híbrida, se proyecta mediante pulverización (spray), sobre un molde, en donde, uno de los lados de la parte o pieza moldeada, se encuentra expuesta a la atmósfera. A este procedimiento de moldeo, se le
20 denomina, usualmente, “moldeo por proyección pulverizada sobre éste” (“spray-up molding”). El moldeo por colada líquida directa, comprende el mezclado manual del poliol y el poliisocianato y, a continuación, colar el líquido híbrido al interior de un molde o sobre un molde, en donde acontece el curado. Las diferencias principales entre la inyección y la colada, son el tiempo de mezclado, la intensidad del mezclado, y la presión de inyección. En ambas técnicas de moldeo, el poliol y/o el poliisocianato, pueden contener materiales fibrosos, cargas y/o otros aditivos, pero en las
25 aplicaciones de las resinas del tipo “gel coats”, la resina, se encuentra típicamente exenta de cualesquiera materiales fibrosos y cargas.

Las resinas híbridas, son también apropiadas para moldeo por compresión. Las técnicas usuales de moldeo por compresión, incluyen a los compuestos de moldeo de hojas, de volúmenes o masas, identificados como SMC, BMC y DMC, respectivamente. Independientemente de la técnica de moldeo empleada, las resinas híbridas de la invención,
30 tienen la ventaja de una mejora del control de la contracción o encogimiento, de la apariencia de la superficie, y de la resistencia al impacto, sin sacrificar de una forma significativa las propiedades térmicas.

Las resinas del tipo “gel coats” de la presente invención, son gruesas, con relación a un recubrimiento de pintura, pero, típicamente, son todavía menores a un espesor a medio milímetro. Para que una capa líquida de este espesor se
35 mantenga en su lugar, sobre una superficie moldeada que no se encuentre en una orientación horizontal, la resina, debe ser tixotrópica. En otras palabras, la viscosidad, es relativamente reducida durante las aplicaciones, mediante medios tales como los consistentes en la proyección pulverizada (spray), aplicación a brocha, o aplicación a rodillo, pero lo suficientemente viscosa, como para resistir la gravedad, tan pronto como se para el procedimiento de aplicación. Los
40 agentes tixotrópicos convenientes, pueden seleccionarse entre sílice (ahumado), amidas de ácidos grasos, arcillas a un contenido en peso del 0,2 a al 5% con respecto a la parte B.

En los procedimientos de moldeo, en los cuales se utilizan típicamente resinas híbridas, generalmente, dos o más elementos provistos de forma, cooperan los unos con los otros, para definir la cavidad del molde. Por otra parte, puede
45 proporcionarse una cavidad individual, de forma compleja. La resina híbrida de la presente invención, se aplica a por lo menos una porción de la totalidad de la superficie del molde. Las superficies de contacto del molde, puede formarse a partir de cualesquiera materiales convencionales, tales como el vidrio, los poliésteres reforzados, los epoxis, el acero, el aluminio u otros metales.

En un ejemplo ilustrativo, la parte A ó componente de la resina híbrida, comprende un isocianato o una solución de isocianato, en un disolvente no interferente, tal como el estireno. Los isocianatos alifáticos, tales como el 2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato, están particularmente bien adaptados para aplicaciones en el exterior, debido a su
50 resistencia al amarilleamiento u otras decoloraciones relativas a los diisocianatos aromáticos.

El componente o parte B, comprende una resina una resina de poliéster insaturado, agentes humectantes, adyuvantes de nivelación, un empaque de promoción, un catalizador de poliuretano, modificadores de viscosidad y pigmentos. Una fórmula típica, en partes en peso, comprende lo siguiente:

60

65

ES 2 327 449 T3

	<u>Descripción del componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliéster-poliol insaturado.....	873,43
5	Dispersión de pigmento negro	1,12
	Dispersión de pigmento de	
10	óxido de hierro amarillo	1,80
	Dispersión de pigmento blanco.....	92,83
15	Agente de liberación de aire	2,5
	Arcilla (amonio cuaternario tratado)..	12,48
20	Talco	12,48
	Solución de octoato de cobalto	0,87
25	Dilaurato de dibutilestaño.....	1,25
	Eliminador de "ojos de pez" del tipo	
30	"200cSt-fisheye eliminator" de fluido	
	de silicona.....	1,25

35 Tal y como resultará evidente a raíz de la formulación anteriormente facilitada, arriba, las resinas híbridas de la presente invención, pueden contener, uno o más aditivos, tales como los consistentes en cargas, pigmentos, adyuvantes de procesado, adyuvantes de curado, antioxidantes, inhibidores UV, promotores de catalizadores, y por el estilo. Estos aditivos, pueden incluirse en una o en ambas de las partes A y B, si bien es más típica su inclusión en la composición de la parte B.

40 Los ejemplos que se facilitan a continuación, ilustran adicionalmente la invención. En estos ejemplos, todas las mediciones de la viscosidad, se tomaron después de que el viscosímetro estuviera funcionando a la velocidad ajustada, durante un transcurso de tiempo de aproximadamente 2 minutos.

45 Ejemplo 1

Preparación de resina de poliéster insaturado (comparativo)

50 Se procedió a cargar, al interior de un matraz de 4 litros de capacidad útil, equipado con agitador, condensador, termómetro y tubería para la introducción de gas nitrógeno, 740 gramos de dietilenglicol, 456 gramos propilenglicol, 1060 gramos de ácido isoftálico. La mezcla, se calentó a una temperatura de 210°C, durante un transcurso de tiempo de aproximadamente 10 horas, hasta que el número de ácido descendiera a un valor de 10 mg KOH/g. Después de que la temperatura se redujera a un nivel de 150°C, se procedió a añadir, a la mezcla, 624 gramos de anhídrido maléico. La reacción, continuó, a una temperatura de 210°C, durante un transcurso de tiempo adicional de 6 horas, a un número de ácido de 30 a 50 mg KOH/g. El producto, se mezcló con 1460 gramos de estireno inhibido, para formar 400 gramos
55 de una solución clara de resina (Resina A). la viscosidad de la solución de resina, era de alrededor de 100 mPa.s (cP) al 63% de contenido de sólidos. La viscosidad de la resina, se midió con un viscosímetro Broockield con husillo del tipo "RVT# spindel", a 20 revoluciones por minutos, ya una temperatura de 25°C.

60

65

ES 2 327 449 T3

Ejemplo 2

Preparación de una resina del tipo "Gel Coat" convencional (comparativo)

5 Se prepara, a continuación, una composición de una resina del tipo "gel coat", procediendo a mezclar los siguientes ingredientes:

Componente	Porcentaje en peso
Resina A	53,2
Dióxido de titanio	15,0
Sílice ahumado	1,5
Monómero	19,4
Talco	10,5
Cobalto al 12%	0,2
Etilenglicol	0,2

30 La resina del tipo "gel coat" resultante, tiene una viscosidad Brookfield correspondiente a un valor de 19000 MPa.s (cP) a 4 revoluciones por minuto y a una temperatura de 77°C, y un índice tixotrópico de 6,0-7,0 (husillo del tipo "RVF#spindel", 2/200 r.p.m). Se procede a utilizar un peróxido de metiletilcetona (MEKP) al 1,8%, para curar la resina del tipo "gel coat". El tiempo de gelificación, es de aproximadamente 15 minutos y, el tiempo de curado, es de aproximadamente 60 minutos. Las características frente a las inclemencias del tiempo, de la resina del tipo "gel coat" curada, según se mide mediante las normas QUV-A, ASTM G154, utilizando la exposición standard de 8
35 horas a radiación UV, a una temperatura de 60°C, seguido de 4 horas de condensación, a una temperatura de 50°C, se recopilan en la tabla que se facilita abajo, a continuación:

Horas	Cambio de color total, ΔE	% Retención de brillo
0	0,00	100
500	1,52	99
1000	5,82	86
1500	5,73	12

55 Ejemplo 3

Preparación de resina de poliéster insaturada, con grupos OH terminales

60 Se procedió a cargar, al interior de un matraz de 4 litros de capacidad útil, equipado con agitador, condensador, termómetro y tubería para la introducción de gas nitrógeno, 1380 gramos de neopentilglicol, 202 gramos propilenglicol, 994 gramos de ácido isoftálico. La mezcla, se calentó a una temperatura de 210°C, durante un transcurso de tiempo de aproximadamente 10 horas, hasta que el número de ácido descendiera a un valor de 10 mg KOH/g. Después de que la temperatura se redujera a un nivel de 150°C, se procedió a añadir, a la mezcla, 587 gramos de anhídrido maléico. La reacción, continuó, a una temperatura de 210°C, hasta que el número de ácido, descendiera a un valor de 130 a 150
65 mg KOH/g. El producto, se mezcló con 1160 gramos de estireno inhibido, para formar 4000 gramos de una solución clara de resina (Resina B). La viscosidad de la solución de resina, era la correspondiente a un valor de 700 MPa.s (cP) a un contenido de sólidos del 71%.

ES 2 327 449 T3

Ejemplo 4

Preparación de una resina del tipo "Gel Coat", híbrida, de poliéster-poliuretano.

- 5 Se prepara, a continuación, una composición de una resina del tipo "gel coat", de dos componentes, procediendo a mezclar los siguientes ingredientes:

	Componente	Porcentaje en peso
10	Resina B	42,6
	Dióxido de titanio	24,5
15	Sílice ahumado	2,0
	Monómero	19,9
20	Talco	10,1
	Cobalto al 12%	0,2
25	Dilaurato de dibutilestano	0,3
	Etilenglicol	0,3
30	Promotor	0,1

- 35 La resina del tipo "gel coat" resultante, tiene una viscosidad Brookfield correspondiente a un valor de 15000 MPa.s (cP) a 4 revoluciones por minuto y a una temperatura de 77°C, y un índice tixotrópico de 5,0-6,0. El componente de la parte A, contiene diisocianato alifático y peróxido de metilcetona (MEXP). La parte A y la parte B, se mezcló en un valor de relación de 20/80, para curar la resina híbrida del tipo "gel coat", de poliéster-poliuretano. El tiempo de gelificación, es de aproximadamente 15 minutos y, el tiempo de curado, es de aproximadamente 60 minutos. Las características frente a las inclemencias del tiempo, de la resina del tipo "gel coat" curada, según se mide mediante la norma QUV-A, se recopilan en la tabla que se facilita abajo, a continuación:

	Horas	Cambio de color total, ΔE	% Retención de brillo
40			
	0	0,00	100
45	500	0,60	100
	1000	0,65	100
50	1500	0,78	100

Ejemplo 5

- 55 *Comparación, de 100 horas en agua hirviendo, de los laminados*

- 60 Se procedió a preparar los laminados recubiertos con la capa de resina del tipo "gel coat" procedentes de los ejemplos 2 y 4. el laminado, tenía dos diferentes espesores de capa de resina del tipo "gel coat". La sección espesa (TK), de la capa de resina del tipo "gel coat", tenía un espesor la capa de resina del tipo "gel coat", curada, de alrededor de 0,762 mm (300 milésimas de pulgada) y la sección fina (TN) de la capa de resina del tipo "gel coat", tenía un espesor de capa de resina del tipo "gel coat", curada, de alrededor de 0,381 mm (15 milésimas de pulgada). Los paneles, se sumergieron en agua desionizada hirviendo, durante un transcurso de tiempo de 100 horas y, las prestaciones técnicas, se valoraron según una escala de diferentes categorías, de 0,5 a 5. La valoración correspondiente al valor de 0, era una indicación de ningún cambio y, el la valoración correspondiente al valor de 5, era una indicación de carga extrema. 65 Los resultados indicaron el hecho de que, la resina del tipo "gel coat", híbrida, de poliéster-poliuretano, tenía una resistencia al agua mucho mayor, en comparación con las resinas del tipo "gel coat" convencionales.

ES 2 327 449 T3

	100 horas hirviendo	Ejemplo 2	Ejemplo 4
5	Ampolla (TK/TN)	2,7/2,7	0/0
	Cambio de color (TK/TN)	1,4/1,4	0,64/0,64
10	Cambio de Prom. de fibra (TK/TN)	0,8/1,8	0,66/0,66
	Grietas (TK/TN)	0,8/1,0	0/0
15	Pérdida de brillo (TK/TN)	0,3/0,3	0/0
	Total valoración (TK/TN)	6,0/7,2	1,30/1,30

20 Ejemplo 6

Comparación de las propiedades mecánicas de los moldeados, a varias temperaturas

25 Se procedió a convertir muestras de resinas del tipo "gel coat", en piezas moldeadas, y se procedió a medir las propiedades de tracción de los moldeados, siguiendo los standards de la norma ASTM D-638. Las propiedades de tracción, se midieron a la temperatura ambiente, a una temperatura de -10°C y a una temperatura de -30°C. Los resultados obtenidos, indicaron el hecho de que, la resina del tipo "gel coat", híbrida, de poliéster-poliuretano, tiene una mayor retención de alargamiento a la tracción, a la baja temperatura, en comparación con la resina del tipo "gel coat" convencional.

	Ejemplo 2 -23°C	Ejemplo 2 -10°C	Ejemplo 2 -30°C	
35	Alargamiento a la rotura (MPa)	49 ± 3	50 ± 4	41 ± 7
40	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	2299 ± 134	3013 ± 134	3107 ± 180
45	Alargamiento (%)	2,6 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,3
50				
55	Alargamiento a la rotura (MPa)	44 ± 4	49 ± 3	50 ± 6
60	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	2038 ± 85	2441 ± 113	2713 ± 149
65	Alargamiento (%)	2,9 ± 0,4	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,3

ES 2 327 449 T3

Ejemplo 7

Comparación de la resistencia al impacto inverso

5 Se procedió a medir la resistencia al impacto inverso, de los laminados cubiertos con resina del tipo "gel coat", siguiendo los standards de la norma ASTM D-3029. Se condujeron un total de 9 tests de ensayo, para cada muestra, y se reportó la media. Los resultados obtenidos, muestran el hecho de que, la resina del tipo "gel coat", híbrida, de poliéster-poliuretano, tiene una mejor resistencia al impacto inverso, en comparación con una resina de del tipo "gel coat" convencional.

10

Test de ensayo de impacto inverso	Ejemplo 2	Ejemplo 4
Número medio de grietas	14,8	5,7
Desviación standard	1,169	0,951
Longitud media de las grietas en cm	3,18	2,24
(en pulgadas)	(1,25)	(0,88)
Desviación standard en cm	0,00	0,086
(en pulgadas)		(0,034)
Espesor medio de la resina del tipo "gel coat" en cm	0,58	0,51
(en milésimas de pulgada)	(23,0)	(20,0)
Desviación standard en cm	0,008	0,0
(en milésima de pulgada)	(0,3)	
Espesor total medio en cm	1,04	0,79
(en pulgadas)	(0,41)	(0,31)
Desviación standard en cm	0,030	0,23
(en pulgadas)	(0,012)	(0,09)

50

Mientras que, la invención, se ha descrito anteriormente, arriba, en considerable detalle, este detalle, es para los propósitos de ilustración y no debe interpretarse como limitativa del espíritu y el ámbito de la invención, tal y como se describe en las reivindicaciones que se facilitan a continuación. Todas las patentes estadounidenses (US), y solicitudes de patente permitidas, se incorporan aquí, en este documento, a título de referencia.

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, el cual se fabrica curando una resina híbrida, curable, la cual comprende:
- A. una composición de la parte A, que comprende un compuesto de isocianato polifuncional, alifático, y un iniciador de polimerización por radicales libres; y opcionalmente, un disolvente no interferente,
- 10 B. una composición de la parte B, que comprende un poliéster-poliol, etilénicamente insaturado, substancialmente exento de agua, y un catalizador de poliuretano.
- 15 2. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 1, en donde, el citado compuesto de isocianato, es por lo menos un 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, isoforon-diisocianato, y sus derivados biuret y trímeros cíclicos.
- 20 3. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 1 ó 2, en donde, el citado compuesto de isocianato, es hexametilendiisocianato y/o derivados.
- 25 4. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 3, en donde, el citado compuesto de isocianato, es un derivado trímero cíclico de hexametilendiisocianato.
- 30 5. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde, el citado poliéster-poliol, comprende por lo menos una porción de alqueno dicarboxílico.
- 35 6. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde, el citado poliéster-poliol, comprende un oligómero de un compuesto de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, obtenido mediante la reacción de condensación de uno o más de un ácido o anhídrido di- ó policarboxílico, saturado, y un ácido o anhídrido di- ó policarboxílico, insaturado, con un glicol o un alcohol polihídrico.
- 40 7. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde, el citado iniciador de polimerización por radicales libres, es por lo menos uno de un peróxido, persulfuro, perborato, percarbonato y compuesto azóico.
- 45 8. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, el citado catalizador de poliuretano, es por lo menos uno de una amina terciaria, una fosfina terciaria, una base fuerte, una sal de metal ácida, y un compuesto organometálico.
- 50 9. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde, la citada composición de la parte B, comprende menos de aproximadamente 2000 ppm de agua, en bases al peso total de la composición de la parte B.
- 55 10. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 10, en donde, la citada composición de la parte B, comprende menos de aproximadamente 1000 ppm de agua, en bases al peso total de la composición de la parte B.
- 60 11. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde, la citada composición de la parte B, se encuentra preferiblemente exenta de hidrógenos primarios, éter-glicoles y residuos de ácido tereftálico.
- 65 12. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, en donde, éste, se fabrica procediendo a curar una resina híbrida, curable, la cual comprende:
- de un 10 a un 50%, en peso, de la parte A, según se define en un cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
 - de un 50 a un 90%, en peso, de la parte B, según se define en un cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, en donde, la citada parte B, tiene un valor de ácido de 10 ó menos, y tiene un número de hidróxidos, en sólidos, de 120 - 170.
14. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 13, en donde, el citado número de hidróxidos, es de 130 a 160.
15. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde, el citado isocianato alifático polifuncional, en la parte A, tiene un contenido de NCO correspondiente a un porcentaje de un 5 a un 50%, de una forma preferible, de un 10 a un 35%.

ES 2 327 449 T3

16. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde, el citado isocianato alifático polifuncional, tiene por lo menos dos grupos funcionales, y es capaz de reaccionar con el citado poliálcool poliéster de la parte B.

5 17. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde, el citado poliálcool poliéster de la parte B, es una resina tixotrópica.

10 18. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 17, en donde, la citada resina híbrida, se convierte en tixotrópica, mediante la adición de agentes tixotrópicos seleccionados de entre sílice, amidas grasas, arcillas, a un contenido en peso del 0,2 al 5%, de la parte B.

15 19. Un recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según la reivindicación 17, en donde, éste, se aplica, a modo de recubrimiento, sobre un sustrato moldeado de un material compuesto del tipo “composite”, fabricado bien ya sea a base de una resina híbrida de la resina de recubrimiento del tipo “gel coat”, según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, o bien ya sea a base de resina de poliéster insaturado (UPR) o bien ya sea a base de éster vinílico, o bien ya sea a base de otra resina termoestable.

20 20. Un artículo, el cual comprende el recubrimiento de resina del tipo “gel coat”, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65