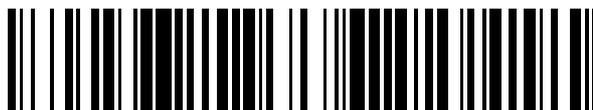


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 755**

51 Int. Cl.:  
**C08F 283/01** (2006.01)  
**C08F 290/06** (2006.01)  
**C08F 290/14** (2006.01)  
**C08L 67/06** (2006.01)  
**C09D 151/08** (2006.01)  
**C09D 167/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785526 .8**  
96 Fecha de presentación: **13.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2195357**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN TERMOENDURECIBLE DE RESINA ACRÍLICA DE POLIÉSTER PARA REVESTIMIENTO DE GEL CON BAJO CONTENIDO EN COV.**

30 Prioridad:  
**18.09.2007 US 973315 P**  
**04.04.2008 US 62849**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.12.2011**

73 Titular/es:  
**COOK COMPOSITES AND POLYMERS  
COMPANY  
6410 NORTH FISK COURT  
KANSAS CITY, MO 64151, US**

72 Inventor/es:  
**ZHAO, Ming-Yang;  
HSU, Chih-Pin;  
BAUCHET, Frédéric y  
WARREN, Jeremy**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 370 755 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición termoendurecible de resina acrílica de poliéster para revestimiento de gel con bajo contenido en COV

La presente invención está en el campo de composiciones de resina termoendurecibles para revestimientos con gel o material compuesto moldeado, más preferiblemente composiciones de revestimiento de gel y componentes relacionados, procedimiento para realizar dichas composiciones de resina, en particular para usar en la realización de artículos revestidos con gel, procedimiento para realizar artículos revestidos con gel y artículos finales, en particular artículos revestidos con gel.

Las composiciones de revestimiento de gel convencionales, formuladas típicamente a partir de resinas termoendurecibles tales como resinas insaturadas tipo polyester, acrilato y uretano y combinaciones de las mismas son útiles en forma de la capa de pintura exterior para materiales compuestos tales como cascos de barcos, compartimientos de bañera, y similares. Un revestimiento de gel es una resina pigmentada, cargada y pre-promovida (normalmente poliéster insaturado) que se pulveriza con un iniciador en moldes a partir de una pistola pulverizadora de alta presión a un espesor de película de hasta 0,75 mm. La película cura antes del refuerzo con fibras de vidrio y resinas laminadas. El revestimiento de gel debería presentar viscosidad baja en alta cizalladura, debería resistir el moldeo, y producir un tiempo de gelificación de 8 – 15 minutos. Para aplicaciones marinas, los revestimientos de gel deberían presentar estabilidad hidrolítica y buena resistencia a la intemperie.

Las resinas de polyester insaturadas se preparan generalmente haciéndolas reaccionar en un glicol con un ácido insaturado y después se mezclan con diluyentes reactivos tales como estireno y metacrilato de metilo (MMA). Los diluyentes reactivos también se usan para reducir la viscosidad del sistema de resina. Cuando se curan, los diluyentes reactivos forman parte del sistema de resina para producir una estructura reticulada rígida con propiedades deseables. La resina de poliéster insaturada convencional normalmente contiene del 45% al 35% en peso de diluyentes reactivos y otros compuestos orgánicos volátiles (COV).

La presencia de grandes cantidades de estireno y otros COV en tales composiciones de resina resultan en la emisión de vapores de estireno en la atmósfera de trabajo, lo que constituye un peligro para los trabajadores y el medioambiente. En vista de este peligro para el medioambiente, los gobiernos han establecido normativas que exponen directrices en relación con los compuestos orgánicos volátiles que se pueden liberar a la atmósfera. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE.UU. ha establecido directrices que limitan la cantidad de COV liberados a la atmósfera, estando previstas dichas directrices para que las adopten, o que las han adoptado, varios estados de los Estados Unidos. Las directrices que se refieren a COV, tales como las de la EPA, y asuntos medioambientales pertenecen particularmente al revestimiento de gel y otros sectores del revestimiento que usan estireno o disolventes orgánicos y estos COV se emiten en la atmósfera.

Para reducir el contenido en estireno y COV en vehículos poliméricos y revestimiento formulado, los investigadores están intentando desarrollar composiciones de resina con bajo contenido en COV en las que los COV se mantienen al nivel más bajo posible en el revestimiento. Una forma de reducir los COV es reducir el peso molecular de la resina. De acuerdo con la teoría física de los polímeros, la viscosidad de los polímeros en estado líquido depende principalmente del peso molecular promedio, por lo que es conveniente reducir el peso molecular promedio para el producto con COV bajo. El peso molecular bajo lleva a una viscosidad más baja y a una necesidad de estireno más baja. En comparación con la resina convencional, que tiene un peso molecular más alto y un contenido en estireno más alto, la resina con COV bajo contiene normalmente el 35% o menos de estireno y COV.

La resina con peso molecular más bajo tiene la ventaja de COV reducido, pero también tiene desventajas con respecto a la resina convencional. El revestimiento o revestimiento de gel realizado con resina de peso molecular más bajo tiende a tener propiedades pobres en aplicación en comparación con la resina convencional. Mientras que la resina convencional tiende a formar una superficie de curación sin adherencia, la superficie del revestimiento o revestimiento de gel o del material compuesto, más particularmente del revestimiento o revestimiento de gel hecho con resina de peso molecular más bajo, tiende a permanecer adherida durante largos periodos de tiempo después de la aplicación. La adherencia de la superficie se debe a la inhibición de oxígeno en polimerización radical.

Para conseguir una superficie o revestimiento sin adherencia, se puede incluir, por ejemplo, un material formador de películas, tal como cera de parafina, en la composición de revestimiento con el fin de evitar la inhibición de aire y reducir la vaporización de monómeros. Las ceras de parafina o hidrocarburo tienden a migrar a la superficie, particularmente del revestimiento, y actúan como una película que reduce la penetración de oxígeno en la superficie de revestimiento. Sin embargo, la presencia de cera en la superficie de revestimiento reducirá las propiedades de adherencia secundarias cuando el laminado se coloca sobre el revestimiento después.

El rendimiento y COV bajo son características incompatibles entre ellas. La mejora del rendimiento escaso y la obtención de no adherencia tienden a perjudicar la propiedad de COV bajo. Existe una dificultad para conseguir ambas propiedades de COV bajo y buena aplicación.

Es conveniente, particularmente en vista de la toxicidad del monómero de estireno y la normativa del gobierno, reducir los niveles de concentración del monómero de estireno del 40% al 50% en peso normal de la resina de poliéster a por debajo del 35% o 30% en peso. Sin embargo, las reducciones en las concentraciones de monómeros de estireno presentan problemas en las resinas de poliéster. La viscosidad de la resina aumenta con un contenido de monómero más bajo causando dificultades en la aplicación de las resinas, tales como como propiedad de pulverización pobre y estirado del vidrio cuando la resina se pulveriza o se utiliza en combinación con fibras de vidrio. Además, las propiedades físicas de las resinas de poliéster con monómeros de estireno reducidos también se reducen mucho sin el uso de reticuladores adicionales, complementarios en la resina de poliéster. Los monómeros acrílicos, tales como dimetacrilato de etilenglicol se han añadido a las resinas de poliéster con monómeros de estireno bajos o reducidos para revestimientos de gel de calidad marina y para aplicaciones en exteriores. No obstante, la resina resultante es difícil de utilizar debido a su superficie adherente.

- Además, en resina de poliéster insaturada, un diácido aromático, tal como el ácido isoftálico, generalmente está presente para ayudar a mejorar la resistencia a la hidrólisis de la película. Sin embargo, la presencia de los núcleos aromáticos produce una durabilidad exterior pobre a la película de revestimiento. El mismo problema también se presenta en las resinas de éster de vinilo. Los ésteres de vinilo con COV bajo basados en resina de poliepóxido aromática reaccionada con ácido monocarboxílico insaturado y otros restos se reseñan en la patente de EE.UU. 6.900.276. Aunque el contenido de estireno es más bajo, la presencia de los núcleos aromáticos lleva a una durabilidad exterior inaceptable. Los ésteres de vinilo basados en poliepóxidos alifáticos muestran resistencia a la hidrólisis pobre. Ambas resinas de éster de vinilo no son adecuadas para los revestimientos de gel que requieren una buena estabilidad hidrolítica y resistencia a la intemperie.
- 5 Por tanto, es deseable proporcionar nuevas y mejores composiciones de resina reticulable para proporcionar resinas curadas insaturadas con mejores propiedades físicas y químicas y para proporcionar una composición de resina insaturada que tiene monómero de estireno reducido al mismo tiempo. En la técnica anterior se han descrito varios enfoques para hacer frente a estas limitaciones. Estos enfoques incluyen realizaciones de las modificaciones de poliéster usando química de epoxi, química de uretano y química de acrílico.
- 10 La resina acrílica sin núcleos aromáticos muestra buenas propiedades y se desarrolla para muchas aplicaciones, incluyendo el revestimiento de gel. Algunas resinas de base acrílica se han reseñado para la formulación del revestimiento de gel. Las resinas acrílicas modificadas insaturadas se enseñan en el documento EP 708 157, las patentes de EE.UU. 4.742.121 y 6.492.470 enseñan resinas acrílicas para revestimiento de gel que comprenden un monómero de vinilo y un poliacrilato con diversos grupos pendientes insaturados.
- 15 Las resinas acrílicas con uretanos se han reseñado a través de diversas técnicas. Las Patentes de EE.UU. 5.777.053 y 7.150.915, JP 59157074, EP 0 254 232 y WO 2004/014978 enseñan polímeros acrílicos que contienen grupos uretano y son reticulables por polimerización vinílica. Los grupos uretano se introducen haciendo reaccionar el grupo hidroxilo pendiente de la estructura central de acrilato o poliéster con poliisocianato.
- 20 El documento WO 2004/056930 reseñó acrilatos epoxi curables por UV. El documento JP 60123478 reseñó la resina de acrilato que contiene el anillo isocianúrico. Las resinas acrílicas termoendurecibles se sintetizaron también con la reacción del poliácido y epóxido insaturado, tal como el metacrilato de glicidilo. Las Patentes de EE.UU. 4.774.267 y 4.831.066 reseñaron el medio éster de polioliol y el anhídrido de ácido se esterificó con metacrilato de glicidilo para obtener un material dental fotocurable. Los documentos JP 63113011 y JP 2001011153 reseñaron una composición de revestimiento de tinta o de curación por UV realizada por medio de la reacción de la mitad de medio éster de glicol y ácido anhídrido con metacrilato de glicidilo.
- 25 El documento US 6.617.417 desvela composiciones de resina de poliéster insaturada curables a temperatura ambiente y que comprenden éteres de divinilo, cuyas composiciones son adecuadas para los revestimientos de gel, las resinas de laminación y las aplicaciones que requieren una capa más gruesa de producto. Estos poliésteres pueden ser acrilato o metacrilato modificados como se ejemplifica en el ejemplo 1, donde el Pm es de 1500, la viscosidad ICI de 6 P, para un poliéster modificado resultante de un poliácido poliéster basado en un componente ácido aromático y un metacrilato de epoxi.
- 30 El documento EP 384 729 se refiere a composiciones de poliéster acrilado curable por radiación, resultando dichos poliésteres de la reacción de un diol con un ácido polibásico y un acrilato de glicidilo. Estas composiciones se pueden usar en forma de revestimientos, tintas y adhesivos, con altas velocidades de curación. La funcionalidad de dichos poliésteres acrilados es de 2 a 6.
- 35 El documento EP 1 149 874 desvela composiciones de resina de poliéster insaturada polimerizables que comprenden una resina de poliéster insaturada que tiene grupos metacrililo extremo y un comonómero etilénicamente insaturado, en el que dicho poliéster metacrilado es el producto de reacción de un diol de oligómero de tereftalato, emitido por alcoholisis de PET (residuo de PET), con un ácido dibásico que contiene un ácido dibásico aromático y un metacrilato de glicidilo.
- 40 El documento US 3.899.611 desvela composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden prepolímeros terminados en acrililo con Pm de 170 hasta 30000 y alquil acrilato éter de melamina, con más de 3 acrilato por anillo de triazina.
- 45 Si bien estos enfoques han llevado a mejoras en la estabilidad hidrolítica y durabilidad, ninguna de estas soluciones a los problemas ocasionados por la baja viscosidad y propiedades de aplicación pobres han sido totalmente satisfactorias. Sigue existiendo una necesidad significativa de resina termoendurecible que tiene un producto de curación mejor, especialmente en el caso de las resinas de bajo COV, que contienen monómeros de vinilo con volatilidad relativamente baja, y con destacada resistencia a la intemperie.
- 50 Es un objeto de la presente invención proporcionar una nueva composición de resina reticulable que evita los problemas de alto contenido en COV y proporciona un revestimiento de gel que se puede usar en una amplia variedad de aplicaciones. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una composición de resina acrílica de poliéster reticulable que se puede formular a una composición de revestimiento de gel con alto contenido en sólidos con un clima, brillo y resistencia al agua excelentes que permiten que la composición de revestimiento de gel se use en forma de revestimientos de gel con bajo contenido en COV o en sistema de recubrimiento en molde, en particular para usar en forma de un revestimiento de gel para barcos y automóviles.
- 55 Las deficiencias anteriores de los revestimientos de gel se han superado en gran medida con los revestimientos de gel basados en las resinas acrílicas de poliéster de la presente invención. Los nuevos revestimientos de gel acrílicos de poliéster muestran baja viscosidad y estabilidad hidrolítica y de temperie excelentes.
- 60

De acuerdo con la presente invención, un primer tema de la invención se refiere a una composición de resina reticulable que comprende una resina acrílica de poliéster que es el producto de reacción de un poliácido, que es un medio-éster formado a partir de la reacción de un ácido o su anhídrido con un poliol, y un epóxido insaturado, conteniendo también dicha composición de resina al menos un monómero de vinilo polimerizable. Una composición de mezcla de resina termoendurecible, que comprende al menos una composición de resina de la invención y al menos una resina termoendurecible diferente, es también parte de la invención. Dicha composición de resina y dicha composición termoendurecible que son adecuadas para los revestimientos de gel es otro objeto de la invención.

Otro tema de la invención se refiere a un procedimiento para realizar dicha composición de resina reticulable de la invención que comprende, en primer lugar la preparación de un medio-éster de la reacción de un poliácido carboxílico o del anhídrido y poliol correspondientes y después la esterificación del medio-éster resultante con un epóxido insaturado.

Una composición de revestimiento de gel o una composición de moldeo, preferiblemente una composición de revestimiento de gel, que puede ser no pigmentada, pero se pigmenta preferiblemente con al menos un pigmento, comprendiendo dicha composición al menos una de las composiciones de resina reticulable de la invención, también son parte de la presente invención.

Otros temas de la invención se refieren al uso de una composición de resina de acuerdo con la invención para realizar revestimientos de gel pigmentados o no pigmentados o revestimientos en molde, preferiblemente para aplicaciones marítimas, sanitarias o de automoción o para la realización de materiales compuestos moldeados, preferiblemente para productos de material compuesto reforzados. Un uso más particular es para realizar revestimientos de gel para el revestimiento de un sustrato moldeado de material compuesto que se puede realizar a partir tanto de dicha composición de resina como a partir de dicha composición de la mezcla termoendurecible, tal como se define anteriormente, o a partir de resina de poliéster insaturada (UPR) o a partir de resina de éster de vinilo o cualquier otra composición de resina termoendurecible. Los artículos finales, tales como revestimientos de gel o materiales compuestos moldeados como resultado de un revestimiento de gel o una composición de moldeo y sus usos de acuerdo con la presente invención, o los artículos que comprenden dicho revestimiento de gel o dicho material compuesto moldeado también forman parte de la presente invención.

El polímero acrílico de poliéster (o resina) contiene menos del 10% en peso de componente aromático (estructura de anillo aromático), y se puede ajustar sin la formación de materiales de alto peso molecular, lo que permite la formulación de composiciones reticulables con alto contenido en sólidos, más particularmente composiciones de revestimiento de gel con alto contenido en sólidos que proporcionan revestimientos curados con excelentes propiedades. El término "acrílico" debe entenderse en el sentido de resina "acrílica o acrilato funcional". El procedimiento de síntesis de medio-éster no sólo es bueno para la preparación de una estructura molecular deseada, si no también es conveniente para introducir grupos funcionales en la estructura principal del polímero (estructura principal saturada). El polímero acrílico de poliéster o resina contiene enlaces de éster de acrilato insaturados (grupos de éster acrílico) y preferiblemente, además, contiene grupos hidroxilo secundarios libres (OH). Dichos grupos hidroxilo secundarios libres (OH) se pueden usar para una modificación adicional de la resina, por ejemplo, haciendo reaccionar con al menos un prepolímero funcional de diisocianato, poliisocianato o isocianato o anhídrido de ácido policarboxílico.

Las composiciones de resina reticulables se pueden usar para realizar revestimientos de gel y revestimientos en molde con menos cantidad de monómero.

Las composiciones de resina reticulables de la invención comprenden un polímero acrílico de poliéster que tiene al menos dos (dos o más) dobles enlaces de carbono – carbono polimerizables, que son grupos acrilato, en cada molécula (cadena molecular) y al menos un monómero de vinilo polimerizable (co-polimerizable), siendo dicho polímero acrílico de poliéster el producto de reacción de:

(1) Un poliácido; y

(2) Un epoxi insaturado, que contiene un doble enlace carbono – carbono y con un peso molecular promedio en número de 560 – 2500 y una viscosidad de menos de 1500 mPas (1500 cp) en una solución con el 30% de monómero de estireno y siendo dicho poliácido un medio éster y el producto de reacción de un poliol o una mezcla de polioles con uno o más ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos con dicho poliol o mezcla de polioles con un promedio de al menos dos grupos hidroxilo en la molécula y con un índice hidroxilo promedio de 56 a 1830 y con un peso molecular promedio en número de poliol o mezcla de polioles entre 72 y 2000. Preferiblemente, el poliol o mezcla de polioles tiene un índice hidroxilo promedio de 130 a 1500, y un peso molecular promedio en número entre 110 y 1800.

Preferiblemente, la relación molar de los grupos hidroxilo a los grupos de ácidos en la reacción para realizar poliácidos, es de por lo menos 0,4:1,6 (1/4) y la relación de los equivalentes restantes de los grupos carboxi del medio-éster a los equivalentes de la reacción de grupos epoxi, el epóxido insaturado, es preferiblemente de 0,5 a 2 y más preferiblemente aproximadamente 1:1 más particularmente de 0,8 a 1,2.

La composición resina reticulable resultante tiene una viscosidad de menos de aproximadamente 1.500 mPa.s (1.500 cp) para una solución de resina en estireno al 70% de materia no volátil (contenido en sólidos o resina), que es una solución de resina (estireno) con el 30% en peso de monómero de estireno, teniendo el polímero acrílico de poliéster un peso molecular promedio en número de 560 a 2500.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un revestimiento de gel derivado de las composiciones de resina acrílica de poliéster y a artículos de fabricación de, en particular, barcos e instalaciones sanitarias formados con las composiciones de resina antes descritas y que tienen características de hidrólisis y resistencia a la intemperie mejoradas.

La primera etapa en la fabricación de la resina de esta invención es realizar un poliácido o medio éster por medio de la reacción de un poliol o una mezcla de polioles con el ácido policarboxílico o su anhídrido.

La segunda etapa en la fabricación de la resina de esta invención es realizar un polímero a partir del poliácido definido anteriormente por medio de la reacción de dicho poliácido con dicho epóxido insaturado, que puede incluir al menos uno tal como metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo o alil glicidiléter. El polímero resultante tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 560 a aproximadamente 2500, preferiblemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 2000. Si el peso molecular es menor de aproximadamente 560, las propiedades de curado y revestimiento de gel serán pobres. Si el peso molecular es superior a aproximadamente 2500, la resina resultante tendrá una viscosidad alta y no se podrá utilizar para realizar revestimientos de gel con bajo contenido en COV.

Por último, se añade al menos un monómero de vinilo (co)polimerizable hasta que la solución alcanza una viscosidad determinada, que es menos de aproximadamente 1.500 mPa.s (1.500 cP), preferiblemente menos de aproximadamente 1.000 mPa.s (1.000 cp), medida con viscosímetro Brookfield a 25°C en una solución de resina (polímero) de estireno al 70% de materia no volátil (contenido en sólidos o resina), que es una solución de resina (en estireno) al 30% en peso de monómero de estireno.

El polímero resultante se diluye con monómeros de vinilo adecuados seleccionados de diversos grupos de monómeros, tales como metacrilatos y acrilatos monofuncionales y multifuncionales (en forma de agentes de reticulación adicionales en caso de monómeros multifuncionales), así como otros monómeros, oligómeros y polímeros capaces de participar en las polimerizaciones con adición de radicales libres tales como estireno, tolueno de vinilo, alfa metil estireno, monómeros acrílicos, etc.

Entre los polioles que se pueden usar para hacer dichos poliácidos o medios ésteres están los polioles simples, es decir, aquellos que contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, así como polioles poliméricos tales como polioles de poliéster, que incluyen polioles de policaprolactona, polioles de poliuretano, polioles de poliéter, polioles de policarbonato y carbonato de poliéster y polioles acrílicos. Los compuestos de poliol o polihidroxílicos tienen un promedio de al menos dos grupos hidroxilo en la molécula, un índice hidroxilo de aproximadamente 56 a aproximadamente 1830, preferiblemente de 130 a 1500 y peso molecular promedio en número entre 72 y 2.000, preferiblemente entre 92 y 2000, más preferiblemente entre 110 y 1800. Ejemplos de compuestos de poliol o polihidroxílicos incluyen hexanodiol, etilenglicol, di-, tri- y tetraetilenglicol, propilenglicol, di-, tri- y tetrapropilenglicol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-bis(hidroximetil) - ciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, trimetilolpropano, glicerol, hexanotriol, N,N',N"-tris-(2-hidroxietil)-isocianurato (THEIC) y pentaeritritol.

Los ejemplos de compuestos polihidroxilo con peso molecular relativamente alto incluyen los polioles de poliéster conocidos obtenidos por medio de la reacción de ácidos dicarboxílicos o su anhídrido tal como anhídrido hexahidroftálico, anhídrido náutico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido maleico con polioles tales como los mencionados anteriormente. Estos polioles de poliéster incluyen polioles de poliéster tanto saturados como insaturados. El poliol de poliéster insaturado tiene al menos un grupo etilénicamente insaturado por molécula y predominantemente grupos hidroxilo terminales. El poliol de poliéster insaturado, por ejemplo, es un oligómero de un compuesto dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, obtenido por medio de la reacción de condensación de uno o más ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos insaturados y / o uno o más ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos saturados con un exceso de glicoles o alcoholes polihídricos en las condiciones conocidas en la técnica.

Las mezclas de los materiales de partida antes mencionados se pueden usar, por supuesto, para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Otros compuestos de polioles adecuados incluyen los compuestos derivados del aducto de poliol / caprolactona.

Los polioles preferidos son los alcoholes polihídricos con tres o cuatro grupos hidroxilo, especialmente triol de policaprolactona (también conocido como poliol Tone) que tiene un índice hidroxilo de aproximadamente 130 a aproximadamente 1200 y un peso molecular promedio en número entre aproximadamente 190 y aproximadamente 1800. Los polioles Tone se pueden obtener a partir de la reacción de una lactona tal como epsilon-caprolactona y un poliol, tal como etilenglicol, dietilenglicol y trimetilolpropano (TMP). El poliol Tone se puede preparar en una reacción anterior separada o in situ en el mismo recipiente de reacción, como la reacción de esterificación. La preparación de Tone-polyol es conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en el documento JP 60123478.

El diol de poliéster alifático oligomérico también se puede sintetizar por medio de la reacción de una lactona alifática, tal como caprolactona, con un diol alifático. En una realización, el diol de poliéster alifático oligomérico tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 180 a aproximadamente 2000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número de poliol está en el intervalo de aproximadamente 190 a aproximadamente de 1800. Las técnicas adecuadas para la preparación de los dioles de poliéster oligoméricos incluyen los conocidos en la técnica para la preparación de poliésteres. Los dioles de poliéster alifáticos oligómeros adecuados están comercialmente disponibles como, por ejemplo, Desmophen® S1015-120 de Bayer (anteriormente comercializado como RUCOFLEX S1015-120), y Tone™ 301 de Dow.

En una realización, el compuesto de poliol comprende un diol de policarbonato alifático oligomérico. Un diol de policarbonato alifático oligomérico es un producto de reacción de un diol y un precursor de carbonato. El precursor de carbonato puede incluir fosgeno, haloformato, o un éster de carbonato. Los dioles adecuados son los mismos que los descritos anteriormente para el diol de poliéster alifático oligomérico. En una realización, el diol de policarbonato alifático oligomérico tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 200 a aproximadamente 2000. Las técnicas adecuadas para la preparación de los dioles de policarbonato oligómeros incluyen los conocidos en la técnica para la preparación de policarbonatos, en general.

En una realización, el compuesto de poliol comprende un diol poliestercarbonato alifático oligomérico. Tales compuestos son esencialmente híbridos de los dioles de poliéster alifáticos oligoméricos y dioles de policarbonatos alifáticos oligoméricos descritos anteriormente, en que contienen dos grupos hidroxilo terminales y enlaces de carbonato internos y enlaces de éster. En una realización, el diol poliestercarbonato alifático oligomérico tiene un peso molecular promedio en número de al menos aproximadamente 200. Los dioles poliestercarbonato alifáticos oligoméricos se pueden preparar a partir de un diol, un diácido y un precursor de carbonato, usando técnicas conocidas en la técnica para la preparación de poliestercarbonato. Los dioles poliestercarbonato alifáticos oligoméricos adecuados están disponibles, tales como, por ejemplo, Desmophen® VP LS 2391 (anteriormente se comercializado como Desmophen® C200) de Bayer.

Además de polioles de poliéster, se pueden usar polioles de poliuretano tales como polioles de uretano – poliéster que están formados por medio de la reacción de un poliisocianato orgánico con un poliol de poliéster, tales como los descritos anteriormente. El poliisocianato orgánico se hace reaccionar con un poliol de tal forma que la relación OH / NCO equivalente es mayor que 1:1 de tal forma que el producto resultante contiene grupos hidroxilo libres. El poliisocianato orgánico que se utiliza en la preparación de los polioles de poliuretano puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla. Se prefieren los diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos más altos, tales como triisocianatos, pero dan como resultado viscosidades más altas.

El diol de poliuretano alifático oligomérico también se puede preparar de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica para la preparación de poliuretanos. Los dioles de poliuretano alifáticos oligoméricos adecuados están disponibles en el mercado como, por ejemplo, K-FLEX® UD-320 de King Industries. Estos dioles de uretano son los productos de reacción de carbonatos y aminas.

En una realización, el compuesto de poliol comprende cualquiera de los compuestos diol descritos anteriormente en combinación con un compuesto triol. Los compuestos triol adecuados incluyen, por ejemplo, las policaprolactonas oligoméricas, trifuncionales, disponibles como Tone™ 301, Tone™ 305 y Tone 310™ de Dow, y el triol de poliéster alifático disponible como Desmophen® F2037-420 de Bayer. La relación ponderal del compuesto diol al compuesto triol puede ser aproximadamente de 1: 99 a aproximadamente 99:1, específicamente aproximadamente de 20:80 a aproximadamente 80:20.

Los grupos hidroxilo en el poliol antes mencionado puede estar al menos parcialmente sililado. Por medio de la sililación de grupos hidroxilo, la viscosidad del material de revestimiento se puede reducir adicionalmente. Por medio de la sililación de no menos de aproximadamente el 20% en moles, preferiblemente no menos de aproximadamente el 50% en moles de los grupos hidroxilo existentes, el efecto de la reducción de la viscosidad se puede aumentar adicionalmente.

El medio-éster (o poliácido) se obtiene por medio de la reacción entre polioles y ácidos policarboxílicos y / o sus anhídridos en condiciones de exceso de ácido a un grupo funcional hidroxilo. La relación equivalente de ácido a hidroxilo en el poliol, es preferiblemente al menos 1,35:1 para obtener la conversión máxima al poliácido deseado. Se pueden usar relaciones de menos de 1,35:1 pero tales relaciones dan como resultado la formación aumentada de poliácidos menos preferidos. Tales productos de reacción son de peso molecular relativamente bajo, con estrechas distribuciones de peso molecular, y proporcionan bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles en la composición de revestimiento, proporcionando todavía excelentes propiedades del revestimiento resultante.

Entre los anhídridos que se pueden ser usar en la formación de los poliácidos deseados están aquellos que, sin incluir los átomos de carbono del resto anhídrido, contienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido glutacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido succínico alqueno tal como ácido n-dodecenil succínico, ácido dodecilsuccínico, ácido octadecenil succínico. También se pueden emplear esteres de alquilo inferior de cualquiera de los anteriores.

Ejemplos de anhídridos de ácido policarboxílico alifáticos incluyen anhídridos cicloalifáticos, olefínicos y cicloolefínicos. Los anhídridos alifáticos sustituidos también se incluyen dentro de la definición de alifático siempre que los sustituyentes no afecten negativamente a la reactividad del anhídrido o las propiedades del poliéster resultante. Ejemplos de sustituyentes serían cloro, alquilo y alcoxi. Ejemplos de anhídridos incluyen anhídrido succínico, anhídrido metilsuccínico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metil-tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídridos alquilhexahidroftálico tales como anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometileno tetrahidroftálico, anhídrido cloréndico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido náxico y anhídrido maleico.

Los poliácidos resultantes son relativamente bajos en peso molecular y bastante reactivos con epoxis que permiten la formulación de composiciones fluidas con alto contenido en sólidos, mientras que se mantienen propiedades destacadas tales como la adhesión, brillo y resistencia del agua.

El poliácido resultante se hace reaccionar después con dicho epóxido insaturado, que es más particularmente un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos epoxi, además de la insaturación etilénica. Los ejemplos preferidos de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos epoxi son los que contienen grupos 1,2-epoxi e incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo (GMA) y glicidiléter alilo.

No es necesario un catalizador de esterificación; sin embargo, el uso de un catalizador como tal es muy deseado. En general, cualquier catalizador de esterificación es adecuado para usar en la preparación de ésteres de vinilo incluyendo los hidróxidos de metales tales como hidróxido de sodio; sales de estaño tales como octoato de estaño; fosfinas tales como trifenilfosfina, las sales de onio, tales como las sales de fosfonio, incluyendo los haluros de fosfonio y amonio.

Los catalizadores de esterificación preferidos comprende las sales de onio, y preferiblemente los que contienen fósforo, azufre o nitrógeno, tales como, por ejemplo, las sales de fosfonio, sulfonio y amonio de ácidos inorgánicos. Ejemplos de éstos incluyen, entre otros, el sulfato de benciltrimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, sulfato de benciltrimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, nitrato de benciltrimetilamonio, cloruro de difenildimetilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, nitrato de difenildimetilamonio, cloruro de difenilmetilsulfonio, bromuro de triciclohexilsulfonio, yoduro de trifenilmetilfosfonio, nitrato de dietildibutilfosfonio, cloruro de trimetilsulfonio, yoduro de dicitlohexildialquilfosfonio, tiocianato de benciltrimetilamonio, y similares, y mezclas de los mismos.

La cantidad del epóxido insaturado anteriormente mencionado y el ácido que se va a usar en la reacción puede variar en un amplio intervalo. En general, estos reactivos se usan en cantidades equivalentes aproximadamente químicas. Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, una cantidad equivalente química de GMA se refiere a la cantidad necesaria para proporcionar un grupo epoxi por grupo carboxilo. Se pueden usar cantidades excesivas de cualquier reactivo. Las cantidades preferidas varían desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2 equivalentes de ácido carboxílico por equivalente de epóxido.

La cantidad de catalizador empleado también puede variar en un intervalo considerable. En general, la cantidad del catalizador varía desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 3% en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente el 0,3% hasta aproximadamente el 2% en peso de los reactivos.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de disolventes o diluyentes. En la mayor parte de los casos, los reactivos serán líquidos y la reacción se puede llevar a cabo fácilmente sin la adición de disolventes o diluyentes. Sin embargo, en algunos casos, si uno o ambos reactivos son sólidos o líquidos viscosos, puede ser deseable añadir diluyentes para ayudar a efectuar la reacción. Ejemplos de tales materiales incluyen los líquidos inertes, tales como hidrocarburos inertes como el xileno, tolueno, ciclohexano y similares.

Si los disolventes se emplean en la reacción y el producto resultante se va a usar a efectos de revestimientos, el disolvente puede ser retenido en la mezcla de reacción. De lo contrario, el disolvente se puede eliminar por medio de cualquier procedimiento adecuado, tal como por destilación y similares. Si el producto se va a almacenar por un tiempo prolongado después de su formación, también puede ser conveniente eliminar el catalizador usado en la preparación, tal como por depuración, neutralización y similares.

Las temperaturas empleadas en la reacción, varían generalmente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 150°C. En la mayor parte de los casos, los reactivos se combinarán en presencia del catalizador nuevo a una velocidad muy rápida y las temperaturas más bajas serán satisfactorias. Las temperaturas particularmente preferidas varían desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 120°C.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica, pero puede ser ventajoso en algunos casos emplear presiones subatmosféricas o superatmosféricas.

El desarrollo de la reacción se puede seguir de forma conveniente a través de la determinación de la acidez. La reacción se considera que está sustancialmente completa cuando la acidez se ha reducido a aproximadamente 0,015 eq / 100 gramos o por debajo.

El procedimiento de la invención puede estar afectado de cualquier manera adecuada. El procedimiento preferido comprende meramente la adición de GMA y poliácido, catalizador y disolvente o diluyente, si se desea, en cualquier orden y luego aplicar el calor necesario para llevar a cabo la reacción. La mezcla de reacción puede entonces ser destilada o depurada para eliminar cualquiera de los componentes innecesarios, tales como disolventes, catalizador, exceso de reactivos y similares.

Los productos de poliéster obtenidos por medio del procedimiento anterior variarán de líquidos a resinas sólidas. Los productos poseen una pluralidad de grupos OH libres y una pluralidad de grupos etilénicos. Los productos serán de mayor peso molecular que el poliácido básico a partir del cual se forman y poseen por lo menos más de un grupo éster por unidad de poliácido.

Estas resinas acrílicas de poliéster se pueden modificar después, si se desea, por medio de la reacción adicional con un isocianato o anhídrido de ácido policarboxílico tal como anhídrido maleico.

La resina acrílica de poliéster resultante se mezcla o se combina con uno o varios monómeros insaturados compatibles, ejemplos de tales monómeros incluyen, entre otros, compuestos aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, dicloroestireno, naftaleno de vinilo, fenol de vinilo y similares, ésteres insaturados, tales como los ésteres acrílicos y metacrílicos, laurato de vinilo, y similares, ácidos insaturados, tales como ácidos acrílicos y alfa-alkilacrílicos, ácido butenoico, ácido alilbenzoico, ácido vinilbenzoico, y similares, haluros, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, nitrilos, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, diolefinas, tales como butadieno, isopreno, metilpentadieno, ésteres de ácidos policarboxílicos, tales como dialilftalato, succinato de divinilo, maleato de dialilo, adipato divinilo, tetrahidroftalato de dicloroalilo, y similares, y mezclas de los mismos.

La cantidad de dicho monómero de vinilo puede variar ampliamente; sin embargo, la relación ponderal del polímero acrílico de poliéster al monómero insaturado generalmente variará desde aproximadamente 99,0:1,0 hasta aproximadamente 30,0:70,0, prefiriéndose desde aproximadamente 90,0:10,0 hasta aproximadamente 40,0:60,0, y prefiriéndose especialmente desde aproximadamente 80,0:20,0 hasta aproximadamente 50,0:50,0.

Los comonómeros insaturados especialmente preferidos son los compuestos aromáticos insaturados tales como estireno, tolueno de vinilo y divinilbenceno. Debido a que el estireno u otro monómero polimerizable, vaporizable, etilénicamente insaturado es un componente volátil que tiende a ser liberado a la atmósfera durante su almacenamiento y / o curación de las resinas de poliéster insaturadas y viniléster termoendurecibles, se está cada vez es más deseable reducir el nivel de estireno u otro monómero polimerizable, vaporizable que se libera a la

atmósfera durante su almacenamiento y / o curación. Si el oligómero acrílico, tal como SR 239, SR306 de Sartomer, se usa como monómero, es posible obtener un revestimiento de gel con cero COV.

Los estabilizadores se usan para estabilizar las resinas durante el almacenamiento. Estabilizadores adecuados incluyen los fenoles sulfuros y aminas estéricamente impedidos. Ejemplos de estabilizadores especialmente preferidos incluyen, entre otros, el 2,6 di-tercbutil-4-metilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri(3',5'-di-tercbutil-4'-hidroxibencil) benceno, 3-(3',5'-di-tercbutil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecilo, bis(2,6-di-tercbutilfenol) 4,4'-metileno, dibutil ditiocarbamato de zinc. La estabilidad excepcional del color se logra con estos fenoles estéricamente impedidos. La hidroquinona se añade preferiblemente durante la etapa de esterificación, pero se puede añadir en cualquier momento y el estabilizador se añade preferiblemente al éster de vinilo acabado o la mezcla de éster de vinilo / estireno.

En general, la cantidad de cada estabilizador empleado en la mezcla puede variar ampliamente. En consecuencia, se emplea una cantidad estabilizante que concuerda con el color final deseado. Las cantidades operables por lo general varían desde aproximadamente 2 ppm hasta aproximadamente 400 ppm de hidroquinona y desde aproximadamente 2 ppm hasta aproximadamente 600 ppm del estabilizante, en base al peso de la resina. Una cantidad muy eficaz es desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 250 ppm de hidroquinona y desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 500 ppm de estabilizante. La cantidad de cualquier inhibidor de la gelificación adicional puede variar ampliamente y puede estar en el intervalo desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm.

Las resinas acrílicas de poliéster estabilizadas resultantes se pueden convertir en revestimientos muy adecuados con la adición de un agente de curación o uso de radiación por UV.

Ejemplos de agentes de curación de resina termoendurecibles adecuados (catalizadores) son los compuestos de rendimiento de radicales libres e iniciadores de radiación por UV adecuados. Ejemplos de tales catalizadores incluyen los peróxidos, tales como el peróxido de benzoilo, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de butil terciario, peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, peróxido de metil ciclohexilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido acetil benzoilo. Hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de fenilciclohexano, hidroperóxido de butilisopropilbenceno terciario, butilperacetato terciario, butilacetato terciario, perbenzoato de butil terciario, perftalato de amilo terciario, peradipato de butil terciario, percarbonato de amilo terciario, y similares, y mezclas de los mismos, compuestos azo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis (2,4-diametilvaleronitrilo), 2,2'-azobisisotuliamida, y similares. Los catalizadores particularmente preferidos incluyen peróxido de diarilo, hidroperóxidos de alquilo terciario, perésteres de alquilo de ácidos percarboxílicos y en particular los de los grupos arriba indicados, que no contienen más de 18 átomos de carbono por molécula y tienen una temperatura de descomposición por debajo de 125°C.

Por supuesto, se pueden mezclar o añadir otros materiales, incluyendo, plastificantes, estabilizantes, extensores, aceites, resinas, alquitrán, asfalto, pigmentos, agentes de refuerzo, los agentes tixotrópicos, y similares.

Las composiciones de resina presentes se podrán usar en muchas aplicaciones, tales como para revestimientos y productos de materiales compuestos moldeados o materiales compuestos reforzados, tales como productos laminados, bobinas de filamentos, compuestos de hoja de moldeo (SMC). Una aplicación muy adecuada es para la preparación del revestimiento de gel con una buena estabilidad hidrolítica y resistencia a la intemperie. La composición de revestimiento de gel de la presente invención está compuesto preferiblemente por al menos una composición de resina de polímero, como se describió anteriormente en combinación con cargas, pigmentos, agentes tixotrópicos, y otros aditivos, etc.

Los agentes tixotrópicos preferidos en las composiciones de revestimiento de gel de acuerdo con esta invención incluyen sílice, tales como sílice ahumado y sílice precipitado, gel de sílice, y arcillas de bentonita. El tixotropo está presente preferentemente en una cantidad de al menos aproximadamente el 1% en peso, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 1,5% en peso, de hasta aproximadamente el 5% en peso, más preferiblemente hasta el 3,5% en peso, en base al peso total de la composición de revestimiento de gel.

Los ejemplos de cargas incluyen arcilla, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, silicato de calcio, mica, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, talco, etc. Las cargas se definen en la presente memoria descriptiva sin que incluyan los tixotropos como se definió anteriormente, así como pigmentos colorantes. Las cantidades preferidas de carga están en el intervalo entre el 5% y el 30% en peso.

En una realización preferida, el revestimiento de gel se puede realizar por la dispersión de alta velocidad de tixotropo y cargas en la solución de resina anterior. Después se añade un paquete sinergista. Después se añade un iniciador de radicales libres lo que facilitará la formación de radicales libres necesarios para la curación de la composición de revestimiento de gel. Por último, se añade un monómero de vinilo a la composición de revestimiento del gel hasta que se obtiene la viscosidad deseada.

En una realización de esta invención, el iniciador de radicales libres es un fotoiniciador, y la composición de revestimiento de gel se cura por medio de radiación por UV. Estos incluyen fotoiniciadores tales como benzofenona, acetofenona y sus derivados, benzoina, éteres de benzoina, tioantonas, compuestos halogenados, oximas, y los óxidos de fosfina acilo. Se prefieren aquellos fotoiniciadores que se decoloran considerablemente cuando se exponen a la luz del sol, por ejemplo, los óxidos de acil fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona.

En otra realización de la composición de revestimiento de gel de la invención, se emplea un sistema de curado térmicamente activado, tal como un sistema que comprende un catalizador metálico y un iniciador de peróxido no polialfílico. En una realización preferida de esta invención, el iniciador de radicales libres térmicamente activado es un sistema de oxidación / reducción. El sistema de oxidación / reducción comprende un catalizador metálico y cualquier combinación de uno o más compuestos seleccionados entre los siguientes: aminas, acetoacetatos de alquilo,

acetoacetamidas de alquilo, y acetanilidas de alquilo y arilo. La composición de revestimiento de gel se puede curar con calor (de forma típica inducido por infrarrojos, IR, radiación). La temperatura de curado es preferiblemente menor de 40°C, más preferiblemente menor de 30°C.

5 El catalizador de metal es cualquier sal metálica que promoverá o acelerará la velocidad de curado de la composición de revestimiento de gel. De forma típica, estos catalizadores son sales de metales y ácidos orgánicos. Metales representativos son el cobalto, manganeso, vanadio, potasio, zinc y cobre. El catalizador de metal incluye, entre otros, una variedad de secadores de metal. Los secadores de sales de metal preferidos incluyen la octoatos, naftenatos y neodeconatos de cobalto, manganeso, vanadio, potasio, zinc y cobre. Un catalizador especialmente  
10 preferido es una solución de octoato de cobalto en una cantidad preferiblemente en el intervalo entre el de 0,012% y el 0,036% en peso de cobalto (por ejemplo, se puede utilizar del 0,1% al 0,3% en peso de una solución de octoato de cobalto al 12%).

15 El sistema de oxidación / reducción también contiene cualquier combinación de uno o más compuestos seleccionados entre los siguientes: aminas, acetoacetatos de alquilo, acetoacetamidas de alquilo y acetanilidas de alquilo y arilo. Por ejemplo, se añade dimetilanilina en una cantidad preferiblemente en el intervalo del 0% al 0,4% en peso, más preferiblemente del 0,1% al 0,4% en peso. El acetoacetato de dimetilo y / o acetoacetato de etilo y / o acetoacetato de metilo y / o acetoacetanilida, etc. se pueden añadir preferiblemente, en una cantidad que varía desde el 0% al 0,2% en peso, más preferiblemente desde el 0,05% y el 0,15% en peso, al sistema de oxidación /  
reducción.

20 En una realización preferida de esta invención, se usa un co-iniciador con base de peróxido, más preferiblemente en conjunto con el sistema de oxidación / reducción, para curar el revestimiento de gel y la resina de laminación. Estos co-iniciadores son típicamente de peróxidos no polialfílicos. Incluyen cualquiera de los peróxidos comunes, tales como peróxido de benzoilo, peróxidos de dialquilo o aralquilo, tales como peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de cumilbutilo, 1,1-di-t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxi hexano y bis(alfa-t-butilperoxi isopropilbenceno); peróxidos dialcanoilo tales como 2,5-dimetil-2,5-di (2,5-dietilhexanoyl peroxi) hexano; peroxiésteres tales como pivalato de t-butilperoxi, peroctoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, 2,5-dimetilhexil-2,5-di(perbenzoato), dialquilperoximonocarbonatos y peroxidicarbonatos; hidropéroxidos tales como hidropéroxido de t-butilo, hidropéroxido de p-metano, hidropéroxido de pentano e hidropéroxido de cumeno, y peróxidos de cetonas, tales como peróxido de ciclohexanona y peróxido de metil etil cetona. Típicamente, se usa un co-iniciador de peróxido de metil etil cetona (MEKP), que está constituido por una  
30 mezcla de solución de varios peróxidos e hidropéroxidos, incluyendo monómero MEKP, dímero MEKP, trímero cíclico MEKP, y peróxido de hidrógeno, en un vehículo inerte tal como ftalato de dibutilo.

Otros procedimientos de curación del revestimiento de gel son posibles y serán evidentes para un experto en la materia. El revestimiento de gel curado tiene preferiblemente un color Gardner de aproximadamente 2 o menos, más preferiblemente de aproximadamente 1 o menos, en la escala de color Gardner-Holt de 0 a 18 medido de acuerdo con ASTM D 1544.  
35

El procedimiento de revestimiento de gel es bien conocido en la técnica. La composición de revestimiento de gel se aplica a la superficie de un molde y se deja curar parcialmente. Si la composición de revestimiento de gel contiene un fotoiniciador como el iniciador de radicales libres, entonces la composición de revestimiento de gel se expone a la radiación con la longitud de onda y la intensidad apropiadas para activar el fotoiniciador. Si la composición de revestimiento de gel contiene un iniciador de radicales libres térmicamente activado, entonces la composición de revestimiento de gel se expone al calor, preferiblemente en forma de radiación IR. La composición de revestimiento de gel parcialmente curada es relativamente suave, posiblemente incluso pegajosa.  
40

Un artículo que será recubierto de gel se aplica a la composición de revestimiento de gel parcialmente curada para formar un laminado y el laminado se somete a una cura de segunda etapa. Esta cura de segunda etapa se puede llevar a cabo por medio del calentamiento del molde a una temperatura elevada o por otros medios, tales como la irradiación. Posteriormente, el artículo revestido de gel se retira del molde. El revestimiento de gel se convierte en una parte integral del laminado terminado y se utiliza normalmente para mejorar la apariencia de la superficie. Este procedimiento se describe con más detalle en Lubin, Handbook of Composites pág. 764, Van Nostrand Reinhold Company (1982), que se incorpora mediante referencia a la presente memoria descriptiva.  
45

El artículo que será recubierto de gel puede ser una de resina de polímero o material compuesto total o parcialmente curado de refuerzo en una matriz de resina polimérica. El material de refuerzo se puede seleccionar de cualquiera convencionalmente usado en la industria de plásticos compuestos, tales como fibra de vidrio, fibra de polietileno, fibra de carbono, fibra de metal, fibra de cerámica, etc. y la resina se puede seleccionar de una amplia gama de resinas, tales como las resinas de poliéster, resinas epoxi, resinas de carbonato de poliéster, resinas de policarbonato, resinas de poliestireno, resinas de polimetil-metacrilato, etc. La superficie del molde corresponde preferiblemente a la forma del artículo en relieve negativo. Puede ser un molde abierto o un molde emparejado.  
50  
55

Los ejemplos que siguen son ilustrativos de la presente invención.

A no ser que se indique otra cosa, todos los porcentajes y relaciones de cantidades son en peso.

60

Descripción de los procedimientos de ensayo.

Preparación del panel

5 Se añade peróxido de metil etil cetona (MEKP) (1,8% en peso) se agrega al revestimiento de gel y se agita durante 1 minuto. Después el revestimiento de cetil se pulveriza sobre una placa de vidrio templado lisa encerada y pulida con un espesor de 381 – 1016 micras (15 – 40 MILS siendo 1 MIL = 0,001 pulgadas). Después de curar durante 1 – 2 horas, a 3,175 mm (1 / 8 ") se realiza el laminado usando fibra de vidrio troceada y una resina de poliéster (mat. al 40% / resina al 60%). Se usa el c<sup>+</sup>-iniciador de peróxido de metil etil cetona (MEKP) al 1,2% en peso para curar la resina de poliéster. El laminado se deja curar durante 16 – 20 horas, cetil se retira del molde y se corta en piezas de partes experimentales.

10 Resistencia al agua en ebullición

Una parte de 17,78 cm x 17,78 cm (7 "x 7") del grupo anterior se conecta a un tanque de agua hirviendo, con agua desionizada (ANSI Z124) y se expone durante 100 h"ras" Los grupos expuestos entonces se calibran en una escala de 0 – 5 para las ampollas, cambio de color, cambio en la prominencia de las fibras, grietas y pérdida de brillo visible con 0 = sin cambio, y 5 = cambio máximo.

15 Intemperización OUV

Los grupos experimentales también se someten al procedimiento de ensayo de intemperización (ASTM 53) usando el ciclo de condensación de 4 horas a 40°C, seguido por exposición durante 4 horas a 60°C a una lámpara de UV con una energía pico de 340 nm. Los grupos experimentales se inspeccionan en intervalos de 500 horas.

Reología, Viscosímetro Brookfield

20 La tixotropía del revestimiento de gel se determina por medio del uso de un viscosímetro Brookfield. Se usa un recipiente de 230 ml (8 onzas) de revestimiento de gel a 25°C (77°F) en forma de muestra experimental. Con el uso de un husillo # 4 en el viscosímetro se mide la viscosidad a 2 y 20 rpm. El índice tixotrópico se calcula como la relación de la viscosidad a 2 rpm a la viscosidad a 20 rpm.

25 **Ejemplo comparativo 1:** Preparación de una resina de poliéster idesoftálico de neopentilglicol insaturada convencional

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro, una columna de separación de agua equipada con un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno, se añaden los siguientes ingredientes:

Componentes	Gramos
Neopentilglicol	1840
Propilenglicol	1042
Acido isoftálico	2270
Anhídrido maleico	1594

30 Después de la mezcla cargada sigue un procedimiento de dos etapas y se destila un total de 539 partes. La mezcla de la reacción se mantiene a 220°C hasta que se obtiene un índice de acidez de 15 a 20. La mezcla de reacción se enfría después a menos de 140° y se añaden los ingredientes siguientes:

Componentes	Gramos
Metoxihidroquinona	0,9
Estireno	2700

**Ejemplo comparativo 2:** Preparación de un revestimiento de gel convencional

Se prepara un revestimiento de gel mezclando los siguientes ingredientes:

Componentes	Gramos
Solución de resina del Ejemplo comparativo 1	48,0
Secador de cobalto al 12%	0,2
Sílice amorfo – ahumado	1,3

(cont.)	
Liberación de aire	0,45
Cargas	21,6
Estireno	13,5
Metacrilato de metil	4,7
Monolaurato de sorbitán	0,25
Pasta de pigmento	10,0

El revestimiento resultante se puede curar después por medio de la adición de un co-iniciador MEKP al 1,8% en peso y la pulverización del revestimiento en un molde de vidrio como se describe en la preparación del grupo experimental.

- 5 A menos que se especifique otra cosa en la presente memoria descriptiva, el término "viscosidad" se refiere a la viscosidad de un polímero en monómero estireno al 70% en peso NVM (material no volátil, véase más abajo) a 25 ° C, medida usando un viscosímetro Brookfield.

- 10 En una realización preferida, la resina de éster de vinilo con bajo contenido en COV de esta invención tiene una viscosidad no mayor que aproximadamente 1.000 mPa.s (1000 cp), cuando la resina se disuelve en estireno al 30% en base al peso total de resina y estireno.

El término "NVM" se refiere a material no-volátil dispersado en una sustancia volátil (por ejemplo, monómero de estireno), medido de acuerdo con ASTM D1259.

Los siguientes ejemplos (Ejemplos 1 – 5) muestran la preparación de varios polímeros acrílicos.

**Ejemplo 1 (invención):** Preparación de resina acrílica de poliéster

- 15 En un matraz de dos litros, equipado con agitador, termómetro, tubo para introducir nitrógeno y condensador se colocan 427 gramos de triol de policaprolactona (poliol Tone <sup>TM</sup> 0301, Dow Chemical) y 680 gramos de anhídrido hexahidroftálico. La temperatura se eleva a 115°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas. Después, se añaden 650 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona y 0,8 gramos de cloruro de benciltrietilamonio (TEBAC), la atmósfera del reactor se cambia de nitrógeno a nitrógeno con oxígeno al 5% y la temperatura se eleva a 115°C y se mantiene a esa temperatura hasta que el índice de acidez es inferior a 20.
- 20 Después, se añaden 732 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de toluhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tiene una viscosidad de 350 mPa.s (350 cP) en una solución, con contenido en sólidos al 70%, en estireno.

**Ejemplo 2 (invención):** Preparación de resina acrílica de poliéster

- 25 Se preparan 1757 gramos de resina acrílica de poliéster del ejemplo 1 antes de la adición de monómero de estireno. Después, se añaden 732 gramos de monómero de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (SR239 de Sartomer) y 0,2 gramos de toluhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tiene una viscosidad de 1950 mPa.s (1950 cP) en una solución, con contenido en sólidos al 70%, en monómero acrílico.

**Ejemplo 3 (invención):** Preparación de resina acrílica de poliéster modificada con uretano

- 30 En un matraz de dos litros, equipado con agitador, termómetro, tubo para introducir nitrógeno y condensador se colocan 427 gramos de triol de policaprolactona (poliol Tone <sup>TM</sup> 0301, Dow Chemical) y 680 gramos de anhídrido hexahidroftálico. La temperatura se eleva a 115°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas. Después, se añaden 650 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona y 0,8 gramos de cloruro de benciltrietilamonio (TEBAC), la atmósfera del reactor se cambia de nitrógeno a nitrógeno con oxígeno al 5% y la temperatura se eleva a 115°C y se mantiene a esa temperatura hasta que el índice de acidez es inferior a 20.
- 35 Después, se añaden 102 gramos de diisocianato de isoforona (IPDI, Bayer) y se mantiene a 90°C durante 1 hora. Después se añaden 732 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de toluhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tiene una viscosidad de 880 mPa.s (880 cP) en una solución, con contenido en sólidos al 70%, en estireno.

- 40 **Ejemplo 4 (invención):** Preparación de resina acrílica de poliéster

- En un matraz de dos litros, equipado con agitador, termómetro, tubo para introducir nitrógeno y condensador se colocan 92 gramos de etanolamina y se añadió en gotas 153 gramos de carbonato de propileno (Huntsman) en 20°C – 35°C. La reacción se mantiene a 35°C durante dos horas después del período de tiempo de adición, después se añaden 663 gramos de anhídrido hexahidroftálico. La temperatura se eleva a 115°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas. Después, se añaden 632 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona y 0,8 gramos de cloruro de benciltrietilamonio (TEBAC), la atmósfera del reactor se cambia de nitrógeno a nitrógeno con oxígeno al 5% y la temperatura se eleva a 115°C y se mantiene a esa temperatura hasta que el índice de acidez es inferior a 20. Después se añaden 652 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de toluhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tiene una viscosidad de 250 mPa.s (250 cP) en una solución, con contenido en sólidos al 70%, en estireno.
- 45
- 50

**Ejemplo 5 (invención):** Preparación de resina acrílica de poliéster

En un matraz de dos litros, equipado con agitador, termómetro, tubo para introducir nitrógeno y condensador se colocan 354 gramos de tris-2-hidroxiethyl isocianurato (THEIC), 233 gramos de caprolactona y 0,2 gramos de dilaurato de dibutilestano. La temperatura se eleva a 160°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas. Después, se añaden 646 gramos de anhídrido hexahidroftálico. Se reduce la temperatura a 115°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas. Después, se añaden 618 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona y 0,8 gramos de cloruro de benciltriethylamonio (TEBAC), la atmósfera del reactor se cambia de nitrógeno a nitrógeno con oxígeno al 5% y la temperatura se mantiene a 115°C y se mantiene a esa temperatura hasta que el índice de acidez es inferior a 20. Después se añaden 786 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de toluhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tiene una viscosidad de 380 mPa.s (380 cP) en una solución, con contenido en sólidos al 70%, en estireno.

**Ejemplo 6 (invención):** Preparación de resina acrílica de poliéster

En un matraz de dos litros, equipado con agitador, termómetro, tubo para introducir nitrógeno y condensador se colocan 151 gramos de ácido fumárico, 601 gramos de anhídrido hexahidroftálico, 174 gramos de trimetilpropano, y 153 gramos de 1,6-hexanodiol. La temperatura se eleva a 200°C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. Se reduce la temperatura a 120 °C, después se añaden 555 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona y 0,8 gramos de cloruro de benciltriethylamonio (TEBAC), la atmósfera del reactor se cambia de nitrógeno a nitrógeno con oxígeno al 5% y la temperatura se mantiene a 115°C y se mantiene a esa temperatura hasta que el índice de acidez es inferior a 20. Después se añaden 664 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de toluhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tiene una viscosidad de 550 mPa.s (550 cP) en una solución, con contenido en sólidos al 70%, en estireno.

La viscosidad y las propiedades físicas típicas de las resinas preparadas en los ejemplos 1 a 6 se enumeran en la Tabla 1. Todas las resinas tiene NVM al 70% para la medición de la viscosidad y propiedades físicas. Las mediciones de las propiedades físicas se realizaron en la colada transparente de la resina acrílica de poliéster resultante de cada ejemplo.

Tabla 1 – Viscosidad y propiedades físicas de resinas acrílicas de poliéster

Ejemplo Resina	1	2	3	4	5	6
Viscosidad (mPa.s o cP)	350	1950	880	250	380	550
Resistencia a la tracción (psi)	79 (11490)	58,6 (8500)	82,66 11990	92,17 13370	85,49 12400	86,0 (12480)
Elongación	4,71%	2,46%	5,10%	2,50%	4,39%	4,20%
Resistencia a la flexión (psi)	137 (19870)	98,44 (14280)	145,5 (21110)	169,9 (23480)	142,8 (20710)	156,0 (22630)
HDT (°C)	86	103	92	88	74	95,5

**Ejemplo 7 (invención):** Preparación de un revestimiento de gel acrílico de poliéster

Se prepara un revestimiento de gel mediante la mezcla de los siguientes ingredientes:

Componentes	Gramos
Solución de resina del Ejemplo comparativo 1	69,27
Cargas	10,0
Sílice amorfo – ahumado	1,8
Agente de liberación de aire	0,45
Secador de cobalto al 12%	0,18
Etilenglicol	0,2
Estireno	8,1
Pasta de pigmento	10,0

## ES 2 370 755 T3

Comparación de intemperie QUV entre los revestimientos de gel del Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo 7 de la presente invención.

Revestimiento de gel	Horas	dE	dBrillo
Ejemplo 2 comparativo	500	2,00	-3,0
	1000	3,86	-5,0
	1500	7,00	-13,0
Ejemplo 7 de la invención	500	0,82	-6,0
	1000	1,50	-7,0

5 Comparación del ensayo de ebullición entre los revestimientos de gel del Ejemplo 2 comparativo y el Ejemplo 7 de la presente invención.

	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 7
Ampollas	1,58	2,00
Cambio de color	1,83	0,67
Prominencia de fibra	0,50	0,67
Grietas	0,00	0,00
Pérdida de brillo	0,33	0,33
<b>Total</b>	<b>4,24</b>	<b>3,67</b>

Reología, Viscosímetro Brookfield

10 Las mediciones de la viscosidad obtenidas usando un viscosímetro Brookfield de un revestimiento de gel similar al Ejemplo comparativo 2 son las siguientes:

Viscosidad RPM (mPa.s o cP)	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 7
2	20300	19500
4	12500	10850
20	3500	3260
Indice tixotrópico	5,8	6,0

La nueva resina acrílica tiene un COV alrededor del 30%, lo que cumple con la nueva normativa MACT de las emisiones de estireno para la industria marina. La resina del ejemplo 2 también muestra que es posible obtener una resina con cero COV con una viscosidad inferior a 2000 mPa.s (2000 cP) con monómero de HDMA al 30%.

15

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina reticulable, que comprende un polímero acrílico de poliéster que tiene dos o más dobles enlaces de carbono – carbono polimerizables, que son grupos acrilato, en cada molécula y al menos un monómero de vinilo polimerizable, siendo dicho polímero acrílico de poliéster un producto de reacción de un poliácido y de un epóxido insaturado, con un peso molecular promedio en número de 560 – 2500 y una viscosidad de menos de 1500 mPa.s (1500 cP) en una solución con monómero de estireno al 30%, conteniendo dicho polímero acrílico de poliéster menos del 10 % en peso de la estructura de anillo aromático, siendo dicho poliácido un medioéster y el producto de reacción de un poliol o una mezcla de polioles con uno o más ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácido, teniendo dicho poliol o mezcla de polioles un promedio de al menos dos grupos hidroxilo en la molécula, con un índice de hidroxilo promedio de 56 a 1830, y con un peso molecular promedio en número entre 72 y 2000.
2. Una composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichos epóxidos insaturados como se definen de acuerdo con la reivindicación 1 incluyen al menos un acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, y glicidiléter de alilo.
3. Una composición de resina de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicho poliol como se define de acuerdo con la reivindicación 1 tiene un índice de hidroxilo de 130 a 1500, y un peso molecular promedio en número entre 110 y 1800.
4. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dichos polioles como se definen de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 3, son polioles simples que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, o de polioles poliméricos de polioles de poliéster que incluyen polioles de policaprolactona, polioles de poliuretano, polioles de poliéter, polioles de policarbonato o poliestercarbonato, polioles acrílicos.
5. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dichos ácidos o anhídridos policarboxílicos como se definen de acuerdo con la reivindicación 1 contienen de 2 a 20 átomos de carbono.
6. Una composición de resina de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dichos ácidos y anhídridos policarboxílicos se seleccionan de ácidos y / o anhídridos alifáticos, cicloalifáticos, olefinicos y cicloolefinicos.
7. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho polímero acrílico de poliéster tiene grupos OH secundarios libres y enlaces de éster de acrilato insaturado.
8. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dichos grupos OH secundarios libres se hacen reaccionar adicionalmente con al menos un prepolímero funcional diisocianato, poliisocianato o isocianato o un anhídrido de ácido policarboxílico.
9. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho monómero de vinilo polimerizable como se define de acuerdo con la reivindicación 1, incluye compuestos monoméricos aromáticos seleccionados de estireno, alfa–metilestireno, dicloroestireno, naftaleno de vinilo, fenol de vinilo y similares, ésteres insaturados, seleccionados de ésteres acrílicos y metacrílicos, laurato de vinilo, y similares, ácidos insaturados, seleccionados de ácidos acrílicos y alfa–alquilacrílicos, ácido butenoico, ácido alilbenzoico, ácido vinilbenzoico, y similares, haluros, seleccionados de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, nitrilos , seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, diolefinas, seleccionados de butadieno, isopreno, metilpentadieno, ésteres de ácidos policarboxílicos, seleccionados de dialilftalato, succinato de divinilo, maleato de dialilo, adipato divinilo, tetrahidrofthalato de dicloroalilo, y similares, y mezclas de los mismos.
10. Una composición de mezcla de resina termoendurecible, que contiene una composición de resina como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y al menos otra resina termoendurecible.
11. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición de mezcla de resina termoendurecible como se define de acuerdo con la reivindicación 10, en la que son adecuadas para revestimientos de gel.
12. Un procedimiento para preparar una composición de resina como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende:
- a. Preparación de un poliácido haciendo reaccionar un poliol con un ácido policarboxílico y / o anhídrido de ácido con dicho poliol que tiene un promedio de al menos dos grupos hidroxilo en la molécula y un índice de hidroxilo de 56 a 1830 y un peso molecular promedio de 72 a 2.000, teniendo dicho anhídrido de ácido carboxílico al menos un grupo de anhídrido carboxílico intramolecular.
- b. Esterificación del poliácido resultante con un epóxido insaturado.
13. Un revestimiento de gel o composición de moldeo, que comprende al menos una composición de resina como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición de mezcla de resina como se define de acuerdo la reivindicación 10.
14. Una composición de revestimiento de gel de acuerdo con la reivindicación 13, que es una composición de revestimiento de gel pigmentado que además de la composición de resina contiene adicionalmente al menos un pigmento.
15. Uso de una composición de resina como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición de mezcla de resina termoendurecible como se define de acuerdo con la reivindicación 10,

para la fabricación revestimientos de gel pigmentados o no pigmentados o revestimientos en molde, preferiblemente para aplicaciones marítimas, sanitarias o de automoción, o para la fabricación de materiales compuestos moldeados, preferiblemente para productos de material compuesto reforzados.

- 5      **16.** Uso de acuerdo con la reivindicación 15, que es para revestimientos de gel y dichos revestimientos de gel son para el revestimiento de un sustrato moldeado de material compuesto que se realiza a partir de una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición de mezcla de resina termoendurecible como se define, según la reivindicación 10 o a partir de resinas de poliéster insaturadas de (UPR) o de éster de vinilo o de cualquier otra resina termoendurecible.
- 10     **17.** Un revestimiento de gel o material compuesto moldeado, que resulta de un revestimiento de gel o de un material compuesto de moldeo como se define de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14 o del uso de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16.
- 18.** Un artículo que comprende el revestimiento de gel o material compuesto moldeado como se define de acuerdo con la reivindicación 17.