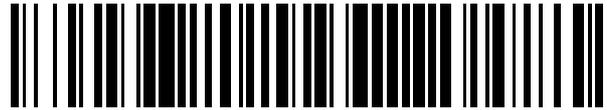


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 517**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2009 E 09796419 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2373718**

54 Título: **Composición de recubrimiento gelificado y artículos que la comprenden**

30 Prioridad:

22.12.2008 US 139831 P

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

14.11.2014

73 Titular/es:

SCOTT BADER COMPANY LIMITED (100.0%)

Wollaston

Wellingborough, Northamptonshire NN29 7RL,

GB

72 Inventor/es:

PANTHER, RICHARD, AUSTIN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 522 517 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 de recubrimiento gelificado y artículos que la comprenden

5 La presente invención se refiere, en general, a composiciones de recubrimiento gelificado y a artículos de plástico reforzado fabricados usando dichas composiciones. En particular, la presente invención se refiere a recubrimientos gelificados a base de resinas derivadas de monómeros de isocianato funcionalizados, al uso de estas resinas y recubrimientos gelificados en la fabricación de artículos conformados, incluyendo laminados con recubrimiento gelificado, y a métodos de fabricación de dichas resinas y dichos artículos.

10 Los plásticos reforzados y los artículos conformados fabricados con los mismos se conocen bien desde hace décadas. Una clase de plásticos usada en la fabricación de dichos plásticos reforzados y artículos conformados es la clase conocida como los plásticos termoendurecibles. Estos se endurecen mediante reacción química, a menudo, generando calor al formarse, y no se pueden fundir ni volver a moldear fácilmente una vez endurecidos. Se conoce una selección de diferentes resinas termoendurecibles para la fabricación de plásticos termoendurecibles, estando entre ellas los poliésteres insaturados, ésteres de vinilo, metacrilatos de uretano y acrilatos de uretano. Todas estas diversas resinas termoendurecibles consisten en uno o más oligómeros o polímeros que contienen insaturación etilénica disuelta en uno o más monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados. Las resinas son líquidas a temperaturas y presiones normales, por lo que se pueden usar en estado líquido para impregnar los refuerzos, por ejemplo, refuerzos fibrosos, especialmente fibras de vidrio, pero, cuando se tratan con los iniciadores formadores de radicales adecuados, los diversos componentes insaturados de la resina se reticulan entre sí a través de un mecanismo de copolimerización por radicales libres, produciéndose una masa dura de plástico termoendurecible.

25 Esta química se puede usar para producir, por ejemplo, artículos conformados reforzados con vidrio mediante la colocación de un refuerzo de fibra de vidrio en un molde que tenga la forma del artículo deseado y luego la impregnación del vidrio con resina termoendurecible en la que se hayan dispersado iniciadores formadores de radicales adecuados. (Nota: la resina que contiene dichos iniciadores dispersos sería denominada "resina catalizada" por los expertos en la materia). Con el tiempo, la resina se endurece (un proceso conocido comúnmente como "curado" por los expertos en la materia) en la forma del molde, tras lo que se puede retirar del molde el artículo acabado.

35 La durabilidad de los artículos de plástico reforzados de este tipo depende mucho de la calidad de su superficie expuesta. La protección de la superficie se consigue proporcionando una capa rica en resina, que normalmente adopta la forma de un recubrimiento gelificado. Además de la resina, pueden contener, entre otros elementos, cargas, pigmentos, aditivos para ayudar a la liberación de las burbujas de aire atrapadas y aditivos para ayudar a proteger contra la degradación por luz UV o visible. Los diferentes tipos de materiales que se pueden incorporar a los recubrimientos gelificados y los fines servidos por estos materiales son bien conocidos por los expertos en la materia. Sería muy inusual, sin embargo, incluir algún tipo de refuerzo fibroso en una composición de recubrimiento gelificado.

40 Cuando se usa un recubrimiento gelificado en la fabricación de artículos conformados, es habitual aplicar el recubrimiento gelificado líquido, tratado con iniciadores formadores de radicales adecuados (es decir, "catalizado"), en la primera superficie del molde, proporcionando una capa de espesor uniforme (generalmente de ~0,4-0,5 mm). A continuación, cuando la capa de recubrimiento gelificado se ha curado lo suficiente, se puede colocar el refuerzo de fibra de vidrio y humedecerlo con la resina catalizada seleccionada. Dependiendo de si el molde para el artículo conformado consiste en una pieza (el denominado proceso de "molde abierto") o dos mitades coincidentes que encajan entre sí (el denominado proceso de "molde cerrado"), el recubrimiento gelificado curado formará una o ambas superficies del artículo acabado. El recubrimiento gelificado mejora el aspecto estético del artículo conformado, además de proporcionar protección contra el ataque de la humedad, la luz UV o la luz visible, etc.

50 Cuando se usa un recubrimiento gelificado en la fabricación de artículos conformados reforzados, es sumamente importante aplicar el vidrio y la resina catalizada en el recubrimiento gelificado de curado en el período correcto de curación del recubrimiento gelificado. El proceso de aplicación del vidrio y de la resina catalizada en una capa de recubrimiento gelificado sobre/en un molde se conoce en la industria como "refuerzo". Si este refuerzo se inicia demasiado pronto, antes de que el recubrimiento gelificado se haya curado lo suficiente, la resina puede atacar al recubrimiento gelificado, haciendo que se arrugue. Si, por el contrario, el refuerzo se retrasa durante tanto tiempo que el recubrimiento gelificado se cura por completo, el enlace entre la capa de recubrimiento gelificado y el resto del artículo reforzado puede ser demasiado débil. El recubrimiento gelificado es entonces vulnerable a desprenderse del artículo acabado, un fallo que en la industria se denomina "pelado". Una prueba simple para evaluar el estado de curación de la capa de recubrimiento gelificado es tocar suavemente la superficie con un dedo limpio. Si la superficie es ligeramente pegajosa al tacto, pero el dedo se mantiene limpio, entonces el recubrimiento gelificado está listo para el refuerzo. Sin embargo, una vez que el recubrimiento gelificado se haya curado en un estado en el que ya no se note pegajoso, (el denominado "tiempo hasta quedar libre de pegajosidad"), normalmente está demasiado curado para ofrecer la unión más fuerte posible entre el recubrimiento gelificado y la capa reforzada del artículo.

65

5 Por razones de eficacia productiva, es importante que el recubrimiento gelificado tenga un tiempo de refuerzo (el tiempo después del cual la capa de recubrimiento gelificado en proceso de curación está lista para aceptar la resina líquida catalizada) que no sea excesivamente largo, de modo que la construcción de la parte reforzada del artículo conformado pueda comenzar muy pronto después de la aplicación del recubrimiento gelificado a la superficie del molde. Sin embargo, un tiempo hasta quedar libre de pegajosidad corto puede dificultar la producción de artículos de gran tamaño tales como cascos de barcos, ya que si el fabricante inicia el refuerzo del recubrimiento gelificado en un extremo del artículo de gran tamaño, en el momento en que llegue al otro extremo, el recubrimiento gelificado se puede haber curado por completo. Por tanto, es deseable que el recubrimiento gelificado presente un tiempo de refuerzo relativamente corto (preferentemente, inferior a una hora), pero un tiempo hasta quedar libre de pegajosidad de varias horas, para dar tiempo al fabricante a que refuerce toda la capa de recubrimiento gelificado mientras que el recubrimiento gelificado está en el estado de curación óptimo.

15 Los recubrimientos gelificados a base de resinas de poliéster insaturadas se conocen desde hace décadas y se pueden obtener fácilmente de una amplia variedad de proveedores comerciales. Más recientemente, se han investigado los recubrimientos gelificados a base de resinas de acrilato de uretano o de metacrilato de uretano, habiendo ejemplos descritos en la solicitud de patente internacional (PCT) WO-A-2004/014978 (concedida a Garner *et al.*) y la solicitud de patente japonesa no examinada JP-A-11-021.325 (concedida a Aoki *et al.*).

20 El documento EP 0 924 247 A1 se dirige a composiciones de resina termoendurecible que se pueden usar como un recubrimiento gelificado (véase el párrafo [0020]). El Ejemplo 7 del documento EP 0 924 247 A1 desvela una composición preparada mezclando diisocianato de hexametileno, monómero de estireno, dilaurato de dibutilestano, que sirve de catalizador, y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-oxilo. A continuación, se añade dipropilenglicol para dejar que la solución de reacción se someta a reacción durante 3 horas. Después, se añade hidroxipropilmetacrilato a la solución de reacción, y se deja que la solución de reacción reaccione durante 5 horas, mediante lo que se obtiene una resina de (met)acrilato de uretano. En el párrafo [0038] del documento EP 0 924 247 A1, se establece que "la resina de (met)acrilato de uretano se puede obtener haciendo reaccionar poliisocianato con un compuesto de polihidroxi o alcoholes polihídricos, y luego haciendo reaccionar el compuesto resultante con un compuesto (met)acrílico que contenga un grupo hidroxilo y, opcionalmente, un compuesto de aliléter que contenga un grupo hidroxilo".

30 Mientras se investigaba la posibilidad de preparar recubrimientos gelificados usando resinas de uretano insaturadas que contienen grupos acrilato o metacrilato insaturados, los inventores han encontrado que, sorprendentemente, los recubrimientos gelificados a base de resinas de uretano insaturadas que contienen grupos funcionales tanto acrilato como aliléter proporcionan al fabricante artículos conformados reforzados con la combinación deseable de un tiempo de refuerzo inferior a una hora, con un intervalo mayor entre el tiempo de refuerzo y el tiempo hasta quedar libre de pegajosidad, en comparación tanto con los recubrimientos gelificados a base de resinas de uretano insaturadas que contienen grupos funcionales de metacrilato y aliléter, como con otros recubrimientos gelificados conocidos en la técnica.

40 Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible que comprende un producto de reacción polimerizable de:

- (1) un componente de isocianato que tiene dos o más grupos isocianato; y
- (2) componentes etilénicamente insaturados que comprenden:

- (i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato y al menos un grupo acrilato; y
- (ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato y al menos un grupo alilo, en el que el producto de reacción está en presencia de al menos un monómero diluyente reactivo adecuado para la reacción con el mismo para formar un recubrimiento gelificado termoendurecible.

55 Adecuadamente, la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible comprende el producto de reacción polimerizable entre el componente de isocianato (1) y los componentes etilénicamente insaturados (2), diluido con uno o más monómeros etilénicamente insaturados adecuados para la reticulación con el producto de reacción polimerizable para formar un recubrimiento gelificado termoendurecible. Preferentemente, los monómeros son adecuados para la reacción conjunta a través de polimerización por radicales libres, para formar un recubrimiento gelificado curado. Los procedimientos adecuados para la formación del recubrimiento gelificado se describen en mayor detalle más adelante.

60 El presente inventor ha encontrado que, sorprendentemente, una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible que comprende un producto de reacción polimerizable de un componente de isocianato que tiene dos o más grupos isocianato y componentes etilénicamente insaturados, en la que los componentes etilénicamente insaturados se seleccionan para incluir (i) un componente de acrilato y (ii) un componente de alilo, tiene una mejor combinación de propiedades, especialmente en comparación con las resinas de recubrimiento gelificado derivadas de los correspondientes componentes de metacrilato y alilo.

Más concretamente, el presente inventor ha reconocido que las resinas de recubrimiento gelificado termoendurecibles derivadas de un componente etilénicamente insaturado (2), que es una combinación de (i) componente de acrilato y (ii) componente de alilo, proporcionan una excelente combinación de propiedades en términos de un tiempo de refuerzo aceptable (del orden de aproximadamente una hora), junto con un aumento del tiempo hasta quedar libre de pegajosidad, lo que resulta en un aumento del intervalo entre el tiempo de refuerzo y el tiempo hasta quedar libre de pegajosidad.

El aumento en el intervalo entre el tiempo de refuerzo y el tiempo hasta quedar libre de pegajosidad aumenta el tiempo disponible para que un fabricante pueda lograr resultados óptimos durante el procedimiento de refuerzo.

Esto se traduce en una mejora de la eficacia de producción y también en una mejor calidad del producto para los artículos provistos del recubrimiento gelificado, especialmente en el caso de los artículos de gran tamaño.

El aumento en el intervalo entre el tiempo de refuerzo y el tiempo hasta quedar libre de pegajosidad es significativamente mayor cuando se emplea una combinación de componentes de acrilato y alilo, en comparación con la combinación correspondiente de componentes de metacrilato y alilo.

Por lo tanto, los diversos aspectos de la presente invención se refieren a resinas de recubrimiento gelificado termoendurecibles y a composiciones que las contienen, kits que comprenden dichas resinas de recubrimiento gelificado termoendurecibles y composiciones, y a recubrimientos gelificados curados derivados de las mismas.

La presente invención también se refiere a procesos para fabricar dichas resinas de recubrimiento gelificado termoendurecibles y composiciones, así como al uso de dichas resinas y composiciones para proporcionar los recubrimientos gelificados a los artículos, especialmente, artículos conformados, incluyendo artículos conformados laminados.

Otros aspectos de la invención incluyen artículos moldeados provistos de un recubrimiento gelificado sobre una superficie que se obtiene de la presente resina de recubrimiento gelificado termoendurecible.

Las realizaciones preferidas de diversos aspectos de la invención pueden incluir las que se presentan a continuación.

La presente resina de recubrimiento gelificado comprende un producto de reacción derivado de un componente de isocianato (1) que tiene dos o más grupos isocianato. Preferentemente, el componente de isocianato está en forma de una molécula terminada en isocianato que se puede obtener mediante la reacción de un isocianato (X) que tiene dos o más grupos isocianato y una molécula prolongadora (Y) que tiene al menos dos grupos funcionales cada uno reactivo con un grupo isocianato.

La molécula terminada en isocianato puede comprender así un isocianato denominado de "cadena prolongada". Un isocianato de cadena prolongada es un isocianato formado a partir de la reacción de un diisocianato o isocianato superior (X) con una molécula "prolongadora" (Y), molécula prolongadora que comprende dos o más grupos funcionales que son reactivos con un grupo isocianato, para formar una molécula terminada en isocianato de forma X-Y-X.

Se puede lograr un grado superior o inferior de prolongamiento de la cadena, es decir, valores superiores o inferiores de n en $X-(Y-X)_n$, mediante el control de las cantidades relativas de isocianato (X) y la molécula prolongadora (Y). Adecuadamente, n está en el intervalo de 1 a 5. Se prefiere particularmente que n = 1.

La molécula prolongadora (Y) puede incluir grupos hidroxilo, grupos amina o una combinación de los mismos para la reacción con el isocianato.

Preferentemente, la molécula prolongadora (Y) es un diol, es decir, ambos grupos funcionales disponibles para la reacción con los grupos isocianato son grupos hidroxilo.

Por lo tanto, como se describe en mayor detalle más adelante, se puede proporcionar una molécula terminada en isocianato mediante la reacción de un exceso del diisocianato o isocianato superior (X) con una molécula prolongadora (Y), adecuadamente al menos un exceso de 2:1 basándose en los moles de isocianato (X) y molécula prolongadora (Y).

Lo adecuado es que el diisocianato o isocianato superior se seleccione entre los isocianatos que se describen a continuación.

Las amplias clases de diisocianatos comercialmente disponibles incluyen alquilen-diisocianatos alifáticos {tales como 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), 1,4-tetrametilen-diisocianato y 1,12-dodecan-diisocianato, por ejemplo}, ciclo-diisocianatos alifáticos {tales como 1,3- y 1,4-ciclohexano-diisocianatos e isoforona-diisocianato (IPDI) y que incluye diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como difenilmetano-diisocianato hidrogenado (hMDI) tolueno-

diisocianato hidrogenado (hTDI), tetrametilxilileno-diisocianato hidrogenado (hTMXDI) y polimetileno-polifenil-diisocianato hidrogenado (hPAPI), por ejemplo}, diisocianatos aralifáticos {tales como tetrametilxilileno-diisocianato (TMXDI)} y diisocianatos aromáticos {tales como 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianato (TDI) y 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano-diisocianatos, por ejemplo}.

5 Además, se pueden obtener versiones modificadas de dichos diisocianatos, incluyendo dímeros, trímeros, y diisocianatos modificados con uretidona, modificados con urea, modificados con uretano y modificados con alofanato.

10 Es necesario que el componente de isocianato (1) tenga dos o más grupos isocianato, es decir, que incluya un isocianato que tenga una funcionalidad isocianato de dos o superior. La funcionalidad indica el número de grupos isocianato (-NCO) por molécula, es decir, un diisocianato puro tiene una funcionalidad isocianato de 2. En el mercado, se encuentran disponibles diversas formas de di- y poliisocianatos modificados.

15 Las reacciones de ejemplo para generar poliisocianatos son reacciones de homo-oligomerización tales como trimerización (especialmente, la formación de isocianurato), dimerización (formación de uretidona) y formación de biuret (reacción de la urea de un diisocianato con un exceso de diisocianato).

20 A menudo, los productos de poliisocianato disponibles en el mercado comprenden mezclas de diversos isómeros y oligómeros. En dichos casos, se determina la funcionalidad media en número de la mezcla de moléculas y es usada por los fabricantes para designar a sus productos comerciales.

25 Por lo tanto, la funcionalidad isocianato media no es necesariamente un número entero. Por ejemplo, una mezcla que consiste esencialmente en restos diméricos de uretidona y restos triméricos de isocianurato tendría una funcionalidad isocianato media de entre dos y tres, dependiendo de las cantidades relativas de los restos.

30 Por lo tanto, las realizaciones de la presente invención pueden emplear, por ejemplo, mezclas de dichos poliisocianatos. Lo conveniente es que los poliisocianatos que tienen una funcionalidad superior a 2 puedan proporcionar, en particular, resultados favorables sin la necesidad de la reacción con una molécula prolongadora (Y). Los ejemplos adecuados incluyen derivados poliméricos de diisocianato de difenilmetano.

35 En realizaciones preferidas, la presente resina de recubrimiento gelificado se obtiene de un componente de isocianato seleccionado entre uno o más diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianatos aralifáticos tales como diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianatos de alquileo tales como diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI). En realizaciones particularmente preferidas, estos isocianatos proporcionan el componente (X) para la reacción con una molécula prolongadora (Y) para formar una molécula terminada en isocianato.

40 También se puede preferir que la resina de recubrimiento gelificado se obtenga de un isocianato no aromático. Por lo tanto, en algunas realizaciones preferidas de la invención, el diisocianato no contiene un grupo isocianato que está conjugado con un grupo aromático.

45 También puede ser preferible emplear un diisocianato en el que los respectivos grupos isocianato posean diferente reactividad.

50 En los casos en los que el componente de isocianato sea una molécula terminada en isocianato de forma $X-(Y-X)_n$, es preferible que la molécula prolongadora (Y) sea un diol (es decir, que el grupo funcional reactivo con el isocianato sea un hidroxilo). El diol puede ser un diol simple, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y similares. Como alternativa, el diol puede ser un diol de éter (tal como dietilenglicol o dipropilenglicol), un diol de poliéter (por ejemplo, un polietilenglicol o polipropilenglicol), un diol de policaprolactona o un diol de poliéster. Los dioles preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol.

55 Los dioles particularmente preferidos son etilenglicol y polietilenglicol. En el caso del polietilenglicol, preferentemente el PMp es inferior a 1.000, más preferentemente inferior a 500 y todavía más preferentemente inferior a 400 y especialmente inferior a 300. Se prefiere particularmente un PMp en el intervalo de 150 a 250.

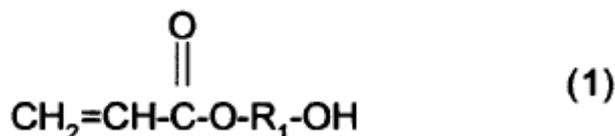
60 La molécula terminada en isocianato (1) se puede obtener convenientemente mediante la reacción del componente de isocianato (X) con la molécula prolongadora (Y) en presencia de un exceso molar de isocianato (X). Especialmente en el caso en el que la molécula terminada en isocianato está en forma $X-Y-X$, esto se puede obtener mediante la reacción de aproximadamente 1,5 a 2,5 moles de isocianato (X) con respecto a 1 mol de molécula prolongadora (Y). Lo conveniente es que la molécula terminada en isocianato (1) se pueda obtener mediante la reacción del componente de isocianato (X) en al menos un exceso de 2:1 basándose en los moles de isocianato (X) con respecto a los moles de molécula prolongadora (Y).

65

La reacción para proporcionar una molécula terminada en isocianato se inicia o se lleva a cabo preferentemente antes de la adición de los componentes etilénicamente insaturados, aunque esto puede no ser esencial.

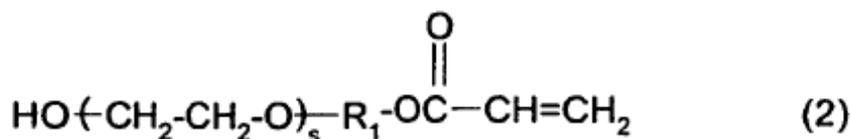
5 Las condiciones de reacción ilustrativas para proporcionar la molécula terminada en isocianato incluyen el calentamiento de los reactivos a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C en presencia de un catalizador para promover la reacción entre los grupos funcionales de la molécula prolongadora (Y) y el isocianato (X).

10 En la presente resina de recubrimiento gelificado termoendurecible, se somete un componente de isocianato, preferentemente una molécula terminada en isocianato, a reacción con un componente de acrilato (i). Preferentemente, el componente de acrilato tiene un grupo hidroxilo para la reacción con un grupo isocianato para formar un enlace de uretano. Los componentes de acrilato (i) ilustrativos pueden corresponder a las siguientes fórmulas generales (1), (2) o (3):

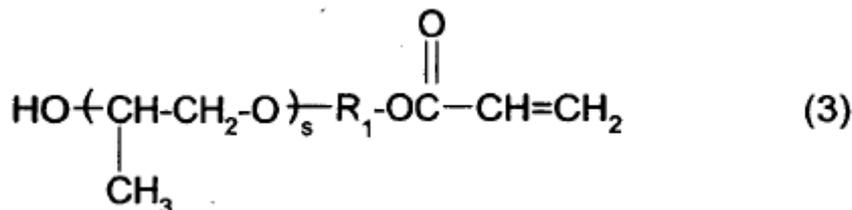


15 en la que R₁ es un grupo alquilo C₁-C₈ que puede estar opcionalmente sustituido, por ejemplo, con uno o más sustituyentes seleccionados entre un alquilo C₁-C₆ y un grupo halo (es decir, Cl, Br, F y I).

Otros ejemplos para el componente de acrilato pueden comprender un derivado etoxilado de fórmula (2):



20 o un derivado propoxilado de fórmula (3):



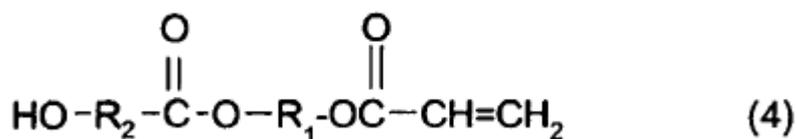
en la que S = 1 a 10 y R₁ es como se ha definido anteriormente.

25 Además, se puede emplear un diacrilato o acrilato superior de cualquiera de los anteriores.

30 Lo adecuado es que el componente de acrilato (i) se pueda seleccionar entre acrilatos de hidroxialquilo (C₁-C₈) y versiones modificadas de los mismos, especialmente versiones etoxiladas, propoxiladas y prolongadas con lactona de los mismos. Convenientemente, el componente de acrilato (i) solo contiene un grupo con funcionalidad hidroxilo, es decir, comprende un monohidroxi-monoacrilato. Preferentemente, el grupo hidroxilo es un grupo hidroxilo terminal.

35 Un componente de acrilato preferido (i) es un componente de acrilato prolongado con lactona, por ejemplo, un componente de acrilato prolongado con E-caprolactona.

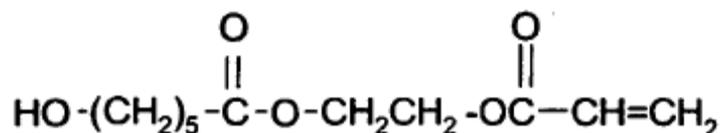
Lo adecuado es que el componente de acrilato prolongado con lactona corresponda a la siguiente fórmula general (4):



40 en la que R₁ es como se ha definido anteriormente y R₂ es un grupo alquilo C₁-C₅ que puede estar opcionalmente sustituido, por ejemplo, con uno o más sustituyentes seleccionados entre un alquilo C₁-C₃. Lo adecuado es que R₂

sea un grupo alquilo C₂-C₅, preferentemente alquilo C₅.

Un ejemplo de componente de acrilato prolongado con lactona es acrilato de 2-hidroxietilo prolongado con un mol de E-caprolactona:



5 Como se ha indicado anteriormente, se puede emplear un diacrilato o acrilato superior de un componente de acrilato prolongado con lactona.

10 Preferentemente, el componente de acrilato (i) se selecciona entre acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxibutilo, y la versión etoxilada, propoxilada y prolongada con lactona de los mismos. Los ejemplos de acrilatos específicos son acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 4-hidroxibutilo. Los ejemplos de acrilatos etoxilados disponibles en el mercado se obtienen de acrilato de hidroxietilo y 5 o más moles de óxido de etileno.

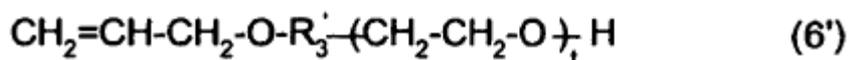
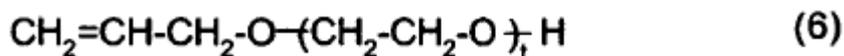
15 De acuerdo con algunas realizaciones de la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible, el componente de acrilato (i) también puede incluir un diacrilato o acrilato superior tal como triacrilato de pentaeritritol y pentaacrilato de dipentaeritritol.

20 La presente resina de recubrimiento gelificado termoendurecible también se obtiene de un componente etilénicamente insaturado (2) que incluye un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato. Por lo general, el componente de alilo (ii) tiene un grupo hidroxilo para la reacción con un grupo isocianato.

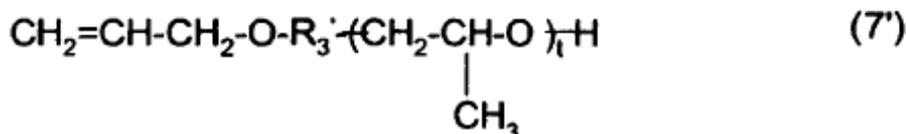
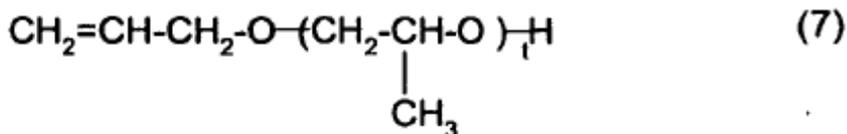
25 Los ejemplos de componentes de alilo pueden corresponder a las siguientes fórmulas generales (5), (6) o (7):



en la que R₃ es H o un grupo hidroxialquilo o una versión etoxilada del mismo de fórmula (6) o (6'):



30 o una versión propoxilada del mismo de fórmula (7) o (7'):

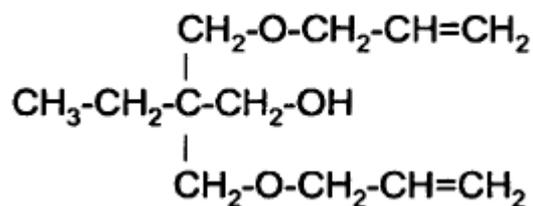


en las que t = 1 a 10, y R₃' es un grupo alquilo, por ejemplo, alquilenos C₁-C₆.

35 Además, se puede emplear un dialiléter o aliléter superior de cualquiera de los anteriores.

40 Los ejemplos de componentes de alilo incluyen alcoholes alílicos funcionalizados, especialmente alcohol alílico, alcohol alílico etoxilado, alcohol alílico propoxilado, versiones prolongadas con lactona de alcohol alílico y dialiléter de trimetilolpropano (TMPDE). Además, el componente de alilo (ii) puede ser un dialilo o alilo superior tal como dialiléter de trimetilolpropano y/o trialiléter de pentaeritritol.

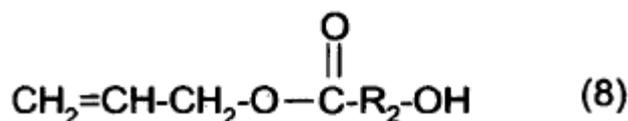
Un componente de alilo particularmente preferido es dialiléter de trimetilpropano (TMPDE), que tiene la siguiente estructura:



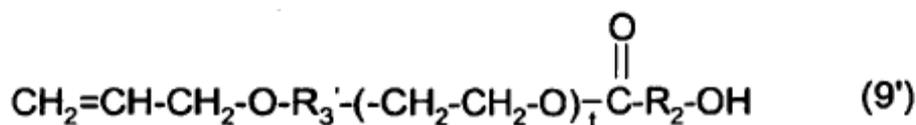
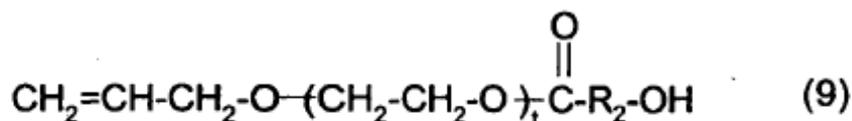
5 Preferentemente, el componente de alilo contiene un grupo hidroxilo para la reacción con los grupos isocianato.

Un ejemplo de componente de alilo prolongado con lactona (ii) es un componente de alilo prolongado con E-caprolactona.

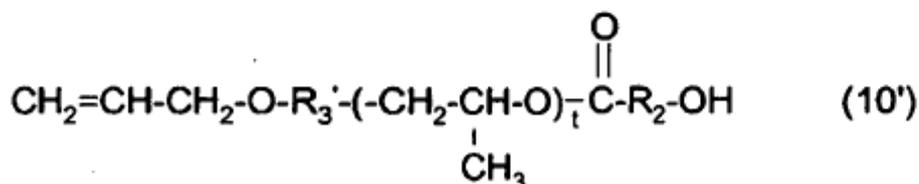
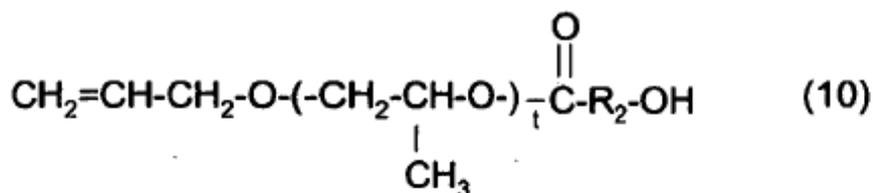
10 De manera análoga a los componentes de acrilato prolongados con lactona descritos anteriormente, el componente de alilo prolongado con lactona corresponde a la siguiente fórmula general (8):



15 en la que R₂ es como se ha definido anteriormente o una versión prolongada con lactona etoxilada del mismo de fórmula (9) o (9'):



o una versión propoxilada del mismo de fórmula (10) o (10'):



en las que t y R₃'son como se han definido anteriormente.

20 Como se ha indicado anteriormente, se puede emplear un dialilo o alilo superior de un componente de alilo prolongado con lactona.

5 El presente inventor ha encontrado que las propiedades de la resina final se mejoran si, como se prefiere, los componentes etilénicamente insaturados (2) están presentes en un exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato (1). Es decir, el número de grupos funcionales reactivos con el grupo isocianato del componente de isocianato (por lo tanto, de manera adecuada el número de grupos hidroxilo) es superior al número de grupos isocianato.

10 En particular, la cantidad total de componente etilénicamente insaturado (2) está presente preferentemente en al menos un 3 %, preferentemente al menos un 5 % de exceso de equivalencia (equivalentes de funcionalidad hidroxilo frente a la funcionalidad isocianato) con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato. Se pueden lograr todavía mejores resultados si el componente (2) está presente en al menos un 20 % de exceso de equivalencia, más preferentemente al menos un 35 % de exceso de equivalencia, con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.

15 Se prefiere particularmente que en cada componente etilénicamente insaturado (i), (ii) esté presente en cantidades subestequiométricas con respecto al componente de isocianato. Sin embargo, preferentemente, las cantidades combinadas de los componentes etilénicamente insaturados (i) y (ii) representan un exceso estequiométrico de grupos funcionales reactivos con el grupo isocianato, en comparación con el componente de isocianato.

20 En algunas realizaciones, el componente etilénicamente insaturado (2) comprende un componente de acrilato (i) y un componente de alilo (ii) en una relación molar de al menos 1,5:1 en términos de exceso de componente de acrilato (i) con respecto al componente de alilo (ii). En realizaciones particularmente preferidas, el componente etilénicamente insaturado (2) comprende el componente acrilato (i) y el componente de alilo (ii) en una relación molar de 1,5:1 a 10:1, especialmente de 2:1 a 8:1, más especialmente de 2,1:1 a 7,5:1.

25 Además, las cantidades relativas de componente de acrilato (i) y componente de alilo (ii) se seleccionan adecuadamente de modo que al menos el 50 % de los grupos isocianato proporcionados por el componente de isocianato reaccione con el componente de acrilato (i), convenientemente al menos el 60 % y más preferentemente al menos el 70 %, quedando el resto disponible para la reacción con el componente de alilo (ii). También se prefiere que no más del 95 %, más preferentemente no más del 90 % de los grupos isocianato se sometan a reacción con el componente de acrilato (i).

30 En la presente invención, convenientemente, el componente etilénicamente insaturado (2) no contiene más del 10 % en peso de cualquier componente de metacrilato, y puede estar esencialmente exento, por ejemplo, de componente de metacrilato.

35 Para que la reacción proporcione el producto de reacción polimerizable para la resina de recubrimiento gelificado, lo adecuado es hacer reaccionar el isocianato (1) y el componente etilénicamente insaturado (2) a una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C, más preferentemente de 70 a 90 °C. Lo más adecuado es que el componente de isocianato y el componente etilénicamente insaturado reaccionen a una temperatura en el intervalo de 70 a 75 °C.

40 Se prefiere que la reacción entre el isocianato (1) y el componente etilénicamente insaturado (2) continúe hasta que el contenido de isocianato sea inferior al 1 %, preferentemente inferior al 0,5 % y convenientemente sea del 0,1 al 0,4 % (medido de acuerdo con el método descrito más adelante en relación a los ejemplos).

45 Adecuadamente, el proceso incluye la adición de un catalizador para catalizar la reacción entre los componentes etilénicamente insaturados (2) y el componente de isocianato (1).

50 Un catalizador preferido es una sal de metal, más preferentemente un carboxilato de metal. Se prefieren los catalizadores de estaño, especialmente dilaurato de dibutilestaño.

55 La reacción entre el componente de isocianato (1) y los componentes etilénicamente insaturados (2) puede llevarse a cabo, opcionalmente, en una sola etapa (en la que el componente (i) y (ii) se proporcionan juntos) o, más preferentemente, en etapas separadas, especialmente con el suministro del componente de acrilato (i) seguido por el componente de alilo (ii).

60 Es conveniente que la reacción entre el isocianato (1) y el componente de acrilato (i) se continúe hasta que el contenido de isocianato sea inferior al aproximadamente 3,0 %, y preferentemente sea del aproximadamente 1,5 al 2,5 %. La reacción posterior con el componente de alilo (ii) se puede continuar hasta que el contenido de isocianato sea inferior al aproximadamente 0,5 %, y preferentemente sea del aproximadamente 0,4 al 0,1 %.

65 Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con la presente invención comprende adecuadamente un producto de reacción polimerizable de (1) y (2) en presencia de monómero diluyente reactivo adecuado para la reacción con el mismo para formar un recubrimiento gelificado termoendurecible. Por lo general, el monómero diluyente reactivo tiene al menos un enlace etilénicamente insaturado y es adecuado para el curado a través de un proceso de polimerización de radicales libres.

Los ejemplos preferidos de monómero diluyente reactivo que comprende un grupo etilénicamente insaturado incluyen estireno, metilestireno, etilestireno, estireno halogenado y tolueno de vinilo. Dichos monómeros se pueden añadir a la composición reactiva que comprende el componente de isocianato y el componente etilénicamente insaturado (2) (es decir, antes de la reacción), por ejemplo, para reducir la viscosidad durante la reacción.

5 Se prefiere especialmente que el sistema de monómeros diluyentes reactivos incluya al menos algún monómero vinilaromático tal como estireno y/o viniltolueno.

10 Convenientemente, las resinas de recubrimiento gelificado de ejemplo pueden comprender hasta el 40 % en peso de monómero/s diluyente/s reactivo/s, preferentemente entre el 25 y 35 % en peso.

Por lo tanto, las resinas de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con las realizaciones de la invención pueden comprender un producto de reacción polimerizable de:

15 (1) una molécula terminada en isocianato que se puede obtener mediante la reacción de un isocianato (X) seleccionado entre uno o más diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianatos aralifáticos tales como diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) con una molécula prolongadora (Y) que es un diol que tiene un peso molecular inferior a 300; y

20 (i) un componente de monohidroxiacrilato o monohidroxiacrilato; y
(ii) un componente de monohidroxiálilo o monohidroxiálilo;

en las que el producto de reacción polimerizable está en presencia de uno o más monómeros diluyentes reactivos vinilaromáticos.

25 Un segundo aspecto de la invención se refiere a composiciones de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible que contienen la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible del primer aspecto de la invención. Además de la resina de recubrimiento gelificado, dichas composiciones pueden contener, por ejemplo, pigmentos, opacificantes, agentes tixotrópicos, componentes para proporcionar resistencia a la radiación UV y
30 componentes para efectuar la reticulación o el curado de la composición para formar el recubrimiento gelificado curado.

Lo adecuado es que la composición de recubrimiento gelificado se someta a la reticulación mediante el uso de un iniciador para iniciar la reticulación y el curado de la resina de recubrimiento gelificado. Por lo tanto, el iniciador, generalmente, es un iniciador de radicales libres, es decir, proporciona una fuente de radicales libres para iniciar la polimerización por radicales libres. Los iniciadores apropiados son los propuestos para el curado térmico (ya sea a temperatura ambiente o temperaturas elevadas) en lugar de aquellos que requieren la activación UV.

40 Preferentemente, el iniciador incluye un peróxido y al menos un componente seleccionado entre una sal metálica y una amina. Más preferentemente, el iniciador está en forma de líquido. Los iniciadores adecuados para el curado a temperatura ambiente incluyen peróxido de dibenzoílo, peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de cumeno y otros peróxidos de metiletilcetona conocidos como MEKP de media y alta reactividad. Para el curado a temperaturas elevadas, los iniciadores de ejemplo incluyen peróxido de dibenzoílo, peróxido de dicumilo, perésteres y peracetales.

45 Preferentemente, el peróxido se selecciona entre peróxido de metiletilcetona, perbenzoato de *t*-butilo (por ejemplo, disponible como Trigonox C en Akzo Nobel). Lo adecuado es que se emplee con una sal metálica, preferentemente octoato de cobalto, opcionalmente en combinación con octoato de potasio u octoato de calcio, opcionalmente en combinación con una amina (tal como dietilanilina y/o una amida tal como dimetilacetacetamida).

50 Además, el peróxido de benzoílo o peróxido de ciclohexanona se pueden usar con un acelerador de amina tal como dimetil- o dietil-anilina.

Una composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de la invención puede comprender la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible en combinación con un agente tixotrópico para ajustar las propiedades reológicas de la composición. Lo adecuado es seleccionar la cantidad y el tipo de agente tixotrópico para proporcionar una composición que tenga un índice tixotrópico superior a 10, preferentemente de 15 a 40, especialmente de 20 a 40 y más preferentemente de aproximadamente 25 a 35, medido a 25 °C.

60 Las propiedades reológicas necesarias dependerán de la técnica de aplicación del recubrimiento gelificado propuestas.

Sería adecuado que una composición de resina de recubrimiento gelificado destinada a aplicarse con pincel presentara una viscosidad de alta cizalla de al menos 0,5 Pa.s (5 P) a 25 °C, preferentemente de al menos 1 Pa.s (10 P), especialmente de 1 a 2 Pa.s (10 a 20 P).

65

Un ejemplo preferido de agente tixotrópico comprende sílice de combustión. Es conveniente que las composiciones de ejemplo contengan al menos el 1,5 % en peso de agente tixotrópico, basado en el peso de la composición, con el fin de proporcionar las propiedades reológicas deseadas.

5 Además o como alternativa, la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible puede comprender pigmentos u opacificantes (tales como dióxido de titanio, para mejorar el aspecto del recubrimiento gelificado curado).

Además, una composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible puede comprender la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible en combinación con un aditivo que proteja contra la degradación UV o IR.

10 De acuerdo con realizaciones de la invención, la composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible puede contener componentes de un sistema iniciador. Por ejemplo, la composición puede contener aditivos tales como sales metálicas y/o aminas para la posterior reacción con un iniciador de peróxido.

15 Así pues, en el segundo aspecto, la presente invención proporciona una composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible que contiene una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible como se describe en una cualquiera de las realizaciones relacionadas con el primer aspecto de la invención.

20 También se desvela un proceso de producción de una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible del primer aspecto, proceso que comprende suministrar el componente de isocianato (1) y los componentes etilénicamente insaturados (2), permitiendo que los grupos isocianato del componente de isocianato (1) reaccionen con los grupos funcionales de los componentes etilénicamente insaturados (2) para generar un producto de reacción polimerizable, y una vez que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción se haya reducido hasta un nivel deseado, añadir monómero diluyente reactivo.

25 Las realizaciones preferidas de dicho proceso en términos de reactivos y condiciones de proceso, se han descrito anteriormente en relación con la descripción del producto de reacción polimerizable presente en la resina de recubrimiento gelificado termoendurecible.

30 Un proceso relacionado desvelado en el presente documento se refiere a un proceso de producción de una composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible que comprende suministrar, a una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible del primer aspecto, uno o más componentes seleccionados entre: pigmento, opacificante, agente tixotrópico, absorbente de UV, absorbente de IR y los componentes de un sistema iniciador de radicales libres.

35 También se desvela un kit para una recubrimiento gelificado termoendurecible que comprende una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con el primer aspecto, o una composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con el segundo aspecto, en combinación con un iniciador de radicales libres para efectuar el curado de la resina de recubrimiento gelificado. Preferentemente, dicho kit puede incluir un iniciador de peróxido en combinación con una composición de resina de recubrimiento gelificado termoendurecible, que incluya opcionalmente aditivos tales como sal de metal y/o amina para mejorar la actividad del peróxido.

40 Como se ha indicado anteriormente, las presentes resinas de recubrimiento gelificado y composiciones de recubrimiento gelificado son especialmente adecuadas para proporcionar un recubrimiento gelificado sobre una superficie exterior de un artículo moldeado. A este respecto, se puede considerar que el recubrimiento gelificado proporciona una "superficie expuesta" de mejor aspecto que una capa de soporte destinada a proporcionar integridad estructural y durabilidad.

45 Las presentes resinas y composiciones de recubrimiento gelificado termoendurecibles son especialmente ventajosas para aplicarlas en artículos moldeados reforzados con fibras, incluyendo aquellos en los que la capa de soporte está a su vez compuesta por una, dos o más capas. Las presentes resinas y composiciones de recubrimiento gelificado se pueden emplear para proporcionar una superficie expuesta en las capas de soporte derivadas de resinas termoendurecibles tales como poliésteres insaturados, ésteres de vinilo, (met)acrilatos de uretano y (met)acrilatos de aliluretano, y especialmente en los artículos reforzados con fibras en los que la resina laminada se selecciona entre acrilatos de uretano, y más preferentemente acrilatos de aliluretano.

50 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método para proporcionar una recubrimiento gelificado sobre una capa de soporte, método que comprende aplicar la presente composición de recubrimiento gelificado e iniciador de radicales libres a la superficie de un molde, dejar que la composición de recubrimiento gelificado se cure al menos parcialmente, aplicar una composición de moldeo termoendurecible opcionalmente reforzada a la capa de recubrimiento gelificado y curar la composición de moldeo para proporcionar una capa de soporte para el recubrimiento gelificado.

60 Así pues, el presente método implica la aplicación de la composición de moldeo para una capa de soporte a la capa de recubrimiento gelificado una vez que haya transcurrido el tiempo de refuerzo. El método también puede incluir la

etapa de aplicar el refuerzo (tal como un refuerzo fibroso, especialmente fibras de vidrio, etc.), antes de la aplicación de la composición de moldeo para la capa de soporte.

5 Un proceso de producción de un artículo moldeado que tiene un recubrimiento gelificado sobre una superficie expuesta del mismo puede implicar más de una etapa de aplicación de la composición de moldeo para la capa de soporte, alternándola opcionalmente con la aplicación del refuerzo. En dichas realizaciones, se puede considerar que la capa de soporte es un laminado, es decir, se compone de varias capas diferenciables.

10 Otros aspectos de la invención también se refieren a un artículo que tiene un recubrimiento gelificado preparado mediante el curado de una composición de recubrimiento gelificado de la invención.

También se desvela el uso de una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con el primer aspecto de la invención para proporcionar un recubrimiento gelificado sobre una superficie de soporte.

15 A continuación, se describen las realizaciones particularmente preferidas de la presente invención a modo de ejemplo.

Ejemplos

20 Materiales y métodos

Monómero de diisocianato de isoforona disponible en Bayer como Desmodur I.

25 El dialiléter de trimetilolpropano se obtuvo en Perstorp como TMPDE 80.

m-TMXDI es un grado patentado de diisocianato de metatetrametilxilileno disponible en Cytec Industries Inc.

Fascat 4202HP es un catalizador de reacción a base de estaño patentado disponible en Atofina.

30 Butanox LPT es un peróxido de metiletilcetona patentado disponible en Akzo Nobel.

El inhibidor T es una solución al 33 % en peso de toluhidroquinona en dietilenglicol.

35 El acelerador G es una solución de octoato de cobalto (II) en estireno disponible en Scott Bader Company Limited, siendo la concentración de cobalto del 1,00 % en peso.

El acelerador E es una solución de octoato de cobalto (II) en estireno disponible de Scott Bader Company Limited, siendo la concentración de cobalto del 0,42 % en peso.

40 La solución Z es una solución patentada de un aceite de silicona en estireno, disponible en Scott Bader Company Limited.

Uvasorb MET es un absorbente UV derivado de benzofenona patentado disponible en 3V Sigma SpA.

45 Cab-o-sil M5 es un grado patentado de sílice pirógena disponible en Cabot GmbH.

TR81 es un grado patentado de dióxido de titanio disponible en Huntsman Corporation.

50 El contenido de isocianato de las mezclas de reacción descritas, durante la transformación, se determina mediante la disolución de una pequeña muestra de la mezcla (0,5-1,5 g) en tetrahidrofurano seco, haciendo reaccionar el isocianato residual con una cantidad dosificada de di-*n*-butilamina y volviendo a valorar la di-*n*-butilamina con ácido clorhídrico 0,1 M.

55 El tiempo de gelificación de las resinas líquidas descritas se midió a 25 °C de acuerdo con el método 835C Parte 8 BS2782 (1980), usando un contador de gelificación de Techne como el dispositivo temporizador mecanizado. En dicho método, se catalizan 100 g de resina con acelerador G al 2 % más Butanox LPT al 2 %, y se mantiene a 25 °C mientras se determina el tiempo de gelificación por medio de un émbolo que se mueve verticalmente impulsado por el temporizador de gelificación de Techne.

60 Las viscosidades de cono y placa ICI de las resinas líquidas se midieron a 25°C usando un viscosímetro fabricado por Research Equipment (Londres) Limited, dotado de un cono de 19,5 mm que giraba a 750 rpm.

65 Para determinar el tiempo de refuerzo de cada recubrimiento gelificado, se agitó 2 % en peso de Butanox LPT en la muestra de recubrimiento gelificado. Se registró el momento en el que se añadió el catalizador, y se tomó como la hora de inicio. Entonces, se aplicó la muestra catalizada con una brocha sobre una placa de vidrio, se recubrió previamente con un agente de liberación adecuado, hasta un espesor de película húmeda de 600-800 micrómetros

según lo determinado por un medidor de espesores de películas húmedas Elcometer. Se probó el resto del recubrimiento gelificado con una espátula periódicamente y se tomó el momento en el que el material dejó de fluir y comenzó a romperse como el tiempo de gelificación a granel. De una manera similar, "se raspó" la película periódicamente con el borde de una espátula y se tomó el momento en que la resina dejó de fluir de nuevo en la "zona raspada" y comenzó a romperse como el tiempo de gelificación de la película. Entonces, se probó la película periódicamente con un dedo y se tomó el momento en que la película se notaba pegajosa, pero no se adhería recubrimiento gelificado húmedo al dedo como el tiempo de refuerzo. Se siguió probando con el dedo de la manera anterior hasta que la película dejó de estar pegajosa al tacto, y se tomó este momento como el tiempo hasta quedar libre de pegajosidad. Las pruebas anteriores se llevaron a cabo en varias superficies de la película a prueba en cada determinación con el fin de asegurar que los tiempos registrados fueran representativos de toda la película y no solo de una superficie pequeña.

Los laminados de recubrimiento gelificado para los ensayos de presión hasta el fallo del recubrimiento gelificado se prepararon catalizando primero el recubrimiento gelificado mediante la dispersión en el mismo de 2 % en peso de Butanox LPT. A continuación, se extendió el recubrimiento gelificado catalizado sobre un pedazo de lámina de PET transparente para dar una película uniforme de entre 600 μm y 800 μm de espesor, de nuevo según lo determinado por un medidor de espesores de películas húmedas Elcometer. Una vez alcanzado el tiempo de refuerzo apropiado (según lo determinado anteriormente), se colocó una capa de fibra de vidrio en forma de fieltro de hilos cortados y aglomerados entre sí de 450 g/m^2 sobre la capa de recubrimiento gelificado y se humedeció en la misma una cantidad apropiada de la resina especificada, catalizada con Butanox LPT al 2 % más acelerador G al 2 %, por medio de una brocha y un rodillo de mano. Se repitió este proceso con otras tres capas de fieltro de hilos cortados de 450 g/m^2 , dando un laminado de recubrimiento gelificado de 4 capas de espesor. El peso total de la resina catalizada usada en el proceso fue 2 veces y media el peso total del vidrio. Se dejaron curar los laminados terminados durante 24 horas a temperatura ambiente, seguidas de un post-curado de 16 horas a 40 °C. El espesor de cada laminado se midió con un micrómetro y el contenido de vidrio se determinó mediante el método de la norma EN 60 (1977).

El ensayo de presión hasta el fallo del recubrimiento gelificado fue un ensayo de flexión de tres puntos similar a la norma BS EN ISO 14125:1998A. Se cortaron muestras de ensayo de 150 mm de longitud y 25 mm de anchura de cada laminado y se montaron, con el lado del recubrimiento gelificado hacia abajo, en una plantilla adecuada para el método de la norma ISO 14125. En cada caso, se fijó el intervalo entre los puntos de montaje de la pieza de ensayo en 32 veces el espesor del laminado. Se montó la plantilla en una máquina universal de ensayos mecánicos de doble columna Instron 3369 y se dispuso el soporte móvil en el centro de la muestra de ensayo. A continuación, se realizó el ensayo bajo una carga de 1 kN a una velocidad de 5 mm por minuto, registrándose electrónicamente los datos de tensión-presión. La presión a la que el recubrimiento gelificado se agrietó por primera vez se pudo identificar fácilmente a partir de la gráfica de tensión-presión resultante generada por ordenador de los datos almacenados.

Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo con tapa de 2 litros dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 615,81 g de diisocianato de isoforona, 400,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,40 g de 4-metoxifenol, 0,10 g de 1,4-benzoquinona y 0,5 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno. A continuación, se añadieron 277,39 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante media hora, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. Una hora después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 9,2 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 225,24 g de acrilato de 2-hidroxietilo. La reacción resultó ser exotérmica, de modo que la temperatura en el matraz se elevó hasta 70 °C. Tras ello, se ajustó la velocidad de adición del acrilato de 2-hidroxietilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C en el matraz. La duración total de la adición del acrilato de 2-hidroxietilo fue de 25 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C durante 65 minutos, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 2,40 %. A continuación, se añadieron 181,55 g de dialiléter de trimetilopropano gota a gota durante 30 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 70 y 75 °C. Una vez finalizada esta adición, se agitó la mezcla a 70-75 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,37 %, lo que llevó aproximadamente siete horas. Luego, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir 297,00 g más de estireno. El producto de resina de acrilato de aliluretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,33 Pa.s (3,3 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 13,3 minutos.

Ejemplo 2

En un matraz de fondo redondo con tapa de 2 litros dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 635,05 g de diisocianato de isoforona, 400,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,40 g de 4-metoxifenol, 0,10 g de 1,4-benzoquinona y 0,5 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,10 g

de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno. A continuación, se añadieron 286,06 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 50 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. Una hora después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 9,1 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 298,65 g de acrilato de 2-hidroxietilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del acrilato de 2-hidroxietilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del acrilato de 2-hidroxietilo fue de 40 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C durante 50 minutos, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 1,98 %. A continuación, se añadieron 80,24 g de dialiléter de trimetilolpropano gota a gota durante 15 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 70 y 75 °C. Una vez finalizada esta adición, se agitó la mezcla a 70-75 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,11 %, lo que llevó aproximadamente 4 horas y media. Luego, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir 297,00 g más de estireno. El producto de resina de acrilato de aliluretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,39 Pa.s (3,9 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 11,7 minutos.

Ejemplo 3

En un matraz de fondo redondo con tapa de 1 litro dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 295,55 g de diisocianato de isoforona, 200,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,20 g de 4-metoxifenol, 0,05 g de 1,4-benzoquinona y 0,25 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,05 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,45 g de estireno. A continuación, se añadieron 133,13 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 35 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. Una hora y veinte minutos después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 9,4 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,05 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,45 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 134,19 g de metacrilato de hidroxipropilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del metacrilato de hidroxipropilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del metacrilato de hidroxipropilo fue de 35 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C durante 45 minutos, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 2,60 %. A continuación, se añadieron 87,13 g de dialiléter de trimetilolpropano gota a gota durante 30 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 70 y 75 °C. Una vez finalizada esta adición, se agitó la mezcla a 70-75 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,99 %, lo que llevó aproximadamente 5 horas y media. Luego, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir 148,50 g más de estireno. El producto de resina de metacrilato de aliluretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,3 Pa.s (3,0 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 20,8 minutos.

Ejemplo 4

En un matraz de fondo redondo con tapa de 1 litro dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 300,85 g de diisocianato de isoforona, 200,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,20 g de 4-metoxifenol, 0,05 g de 1,4-benzoquinona y 0,25 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,05 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,45 g de estireno. A continuación, se añadieron 135,52 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 45 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. Una hora y diez minutos después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 9,3 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,05 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,45 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 175,63 g de metacrilato de hidroxipropilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del metacrilato de hidroxipropilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del metacrilato de hidroxipropilo fue de 20 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C durante 105 minutos, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 1,75 %. A continuación, se añadieron 38,01 g de dialiléter de trimetilolpropano gota a gota durante 15 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 70 y 75 °C. Una vez finalizada esta adición, se agitó la mezcla a 70-75 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,09 %, lo que llevó aproximadamente tres horas. Luego, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir 148,50 g más de estireno. El producto de resina de metacrilato de aliluretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,35 Pa.s (3,5 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 14,8 minutos.

Ejemplo 5

En un matraz de fondo redondo con tapa de 2 litros dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 650,29 g de diisocianato de isoforona, 400,00 g de estireno y una mezcla de

inhibidores que consistía en 0,40 g de 4-metoxifenol, 0,10 g de 1,4-benzoquinona y 0,5 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno. A continuación, se añadieron 292,92 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 35 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. Una hora y diez minutos después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 9,15 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 356,78 g de acrilato de 2-hidroxietilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del acrilato de 2-hidroxietilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del acrilato de 2-hidroxietilo fue de 45 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,23 %, lo que llevó aproximadamente 2 horas y media. Entonces, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir otros 297,00 g más de estireno. El producto de resina de acrilato de uretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,39 Pa.s (3,9 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 9,9 minutos.

Ejemplo 6

En un matraz de fondo redondo con tapa de 1 litro dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 304,95 g de diisocianato de isoforona, 200,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,20 g de 4-metoxifenol, 0,05 g de 1,4-benzoquinona y 0,25 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,05 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,45 g de estireno. A continuación, se añadieron 137,36 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 35 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. Una hora y veinticinco minutos después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 9,00 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,05 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,45 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 207,69 g de metacrilato de hidroxipropilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del metacrilato de hidroxipropilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del metacrilato de hidroxipropilo fue de 45 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,15 %, lo que llevó aproximadamente 2 horas y cuarto. Entonces, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir otros 148,50 g más de estireno. El producto de resina de metacrilato de uretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,34 Pa.s (3,4 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 13,2 minutos.

Ejemplo 7

En un matraz de fondo redondo con tapa de 2 litros dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 499,32 g de m-TMXDI, 300,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,30 g de 4-metoxifenol, 0,075 g de 1,4-benzoquinona y 0,375 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,075 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,675 g de estireno. A continuación, se añadieron 204,64 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 50 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C durante esta adición. 45 minutos después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 8,6 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,075 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,675 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 213,64 g de acrilato de 2-hidroxietilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del acrilato de 2-hidroxietilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del acrilato de 2-hidroxietilo fue de 40 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C durante 30 minutos, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 1,90 %. A continuación, se añadieron 57,40 g de dialiléter de trimetilolpropano gota a gota durante 15 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 70 y 75 °C. Una vez finalizada esta adición, se agitó la mezcla a 70-75 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,19 %, lo que llevó aproximadamente 4 horas y media. Luego, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir 222,75 g más de estireno. El producto de resina de acrilato de aliluretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,24 Pa.s (2,4 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 16,9 minutos.

Ejemplo 8

En un matraz de fondo redondo con tapa de 2 litros dotado de condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura, se cargaron 603,20 g de diisocianato de isoforona, 400,00 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0,40 g de 4-metoxifenol, 0,10 g de 1,4-benzoquinona y 0,50 g de inhibidor T. Se calentó esta mezcla, con agitación, hasta una temperatura de entre 60 y 65 °C antes de la adición de una solución de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno. A continuación, se añadieron 271,71 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 200) gota a gota durante 50 minutos, manteniendo la temperatura en el matraz entre 60 y 65 °C

durante esta adición. Una hora y diez minutos después de finalizar la adición, se encontró que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 8,8 %. Entonces, se añadió una solución adicional de 0,10 g de Fascat 4202HP disueltos en 0,90 g de estireno al matraz, seguida de la adición gota a gota de 247,26 g de metacrilato de hidroxietilo. Como en el caso anterior, la exotermia de la reacción permitió la elevación de la temperatura en el matraz hasta 70 °C antes de controlar la velocidad de adición del metacrilato de hidroxietilo con el fin de mantener una temperatura entre 70 y 75 °C. La duración total de la adición del metacrilato de hidroxietilo fue de 50 minutos. Una vez completada esta adición, se agitó la mezcla de reacción a 70-75 °C durante 45 minutos, hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 2,25 %. A continuación, se añadieron 177,83 g de dialiléter de trimetilolpropano gota a gota durante 25 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 70 y 75 °C. Una vez finalizada esta adición, se agitó la mezcla a 70-75 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido hasta el 0,10 %, lo que llevó aproximadamente 4 horas y media. Luego, se enfrió hasta por debajo de 40 °C antes de añadir 297,00 g más de estireno. El producto de resina de metacrilato de aliluretano resultó ser un líquido que tenía una viscosidad de 0,37 Pa.s (3,7 P) a 25 °C, medida con un viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gelificación de 14,2 minutos.

Recubrimiento gelificado A

Se dispersaron 30,00 g de dióxido de titanio TR81 en 88,00 g de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1 usando un agitador de alta cizalla. Entonces, se agitaron de manera similar 0,25 g de Uvasorb MET y 4,00 g de sílice pirógena Cab-o-sil M5 en la dispersión. Se continuó agitando mientras se analizaba periódicamente la dispersión por medio de un medidor de Hegman. Cuando la lectura del medidor de Hegman resultó ser de al menos 7, se agitaron otros 69,00 g más de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1, seguidos por 6,25 g de estireno, 0,30 g de Solución Z, 0,70 g de octoato de cobalto (contenido de cobalto del 6 %) y 1,50 de polietilenglicol (peso molecular medio de 6000; 10 % de la solución en estireno). Después de otros cinco minutos de agitación, el recubrimiento gelificado estaba listo para su uso.

Recubrimiento gelificado B

Se preparó de manera idéntica al recubrimiento gelificado A, a excepción del uso de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 2 en lugar de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1.

Recubrimiento gelificado C

Se preparó de manera idéntica al recubrimiento gelificado A, a excepción del uso de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 3 en lugar de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1.

Recubrimiento gelificado D

Se preparó de manera idéntica al recubrimiento gelificado A, a excepción del uso de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 5 en lugar de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1.

Recubrimiento gelificado E

Este fue Crystic GC65PA Blanco 337, un recubrimiento gelificado de poliéster isoftálico insaturado blanco patentado comercializado por Scott Bader Company Limited.

Recubrimiento gelificado F

Se preparó de manera idéntica al recubrimiento gelificado A, a excepción del uso de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 7 en lugar de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1.

Recubrimiento gelificado G

Se preparó de manera idéntica al recubrimiento gelificado A, a excepción del uso de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 8 en lugar de la resina de acrilato de aliluretano del Ejemplo 1.

Se evaluaron los tiempos de gelificación, los tiempos de refuerzo y los tiempos hasta quedar libre de pegajosidad de los cinco recubrimientos gelificados mediante los métodos anteriormente descritos en el apartado de "Materiales y métodos". Los resultados se muestran en la siguiente Tabla I.

Tabla I

RECUB. GELIFICADO	RESINA	TIPO	TIEMPO DE GELIFICACIÓN A GRANEL	TIEMPO DE GELIFICACIÓN EN PELÍCULA	TIEMPO DE REFUERZO	TIEMPO HASTA QUEDAR LIBRE DE PEGAJOSIDAD
Recub. gelificado A	1	De la invención	20 min	23 min	52 min	>300 min
Recub. gelificado B	2	De la invención	17 min	28 min	52 min	>300 min
Recub. gelificado C	3	Comparativo	30 min	34 min	59 min	89 min
Recub. gelificado D	5	Comparativo	16 min	22 min	58 min	108 min
Recub. gelificado E		Comparativo	17 min	20 min	50 min	115 min
Recub. gelificado F	7	De la invención	30 min	33 min	56 min	>300 min
Recub. gelificado G	8	Comparativo	22 min	29 min	75 min	120 min

5 Estos resultados muestran claramente que los recubrimientos gelificados de la invención, basados en las resinas de acrilato de aliluretano, tienen un intervalo mucho mayor entre el tiempo de refuerzo y el tiempo hasta quedar libre de pegajosidad. Por lo tanto, estos recubrimientos de la invención proporcionan al fabricante de artículos reforzados con fibras de recubrimiento gelificado una franja de tiempo de trabajo mucho mayor para disponer las capas reforzadas sobre el recubrimiento gelificado en comparación con los recubrimientos gelificados comparativos de la técnica conocida.

10 Para evaluar el comportamiento mecánico de los recubrimientos gelificados de la invención, se preparó una serie de láminas con el recubrimiento gelificado de ensayo de acuerdo con el procedimiento establecido anteriormente en el apartado de "Materiales y métodos". Estas se sometieron al ensayo de presión hasta el fallo del recubrimiento gelificado, mostrándose los resultados en la Tabla II que se presenta a continuación.

15 Tabla II

RECUB. GELIFICADO	RESINA DE LAMINADO	ESPESOR MEDIO DE LA MUESTRA	CONTENIDO DE VIDRIO DEL LAMINADO	PRESIÓN HASTA EL FALLO DEL RECUB. GELIFICADO
Recub. gelificado A	Ejemplo 3	4,47 mm	34,1 %	3,19 %
Recub. gelificado B	Ejemplo 4	4,74 mm	30,9 %	2,33 %
Recub. gelificado C	Ejemplo 3	4,54 mm	31,4 %	3,53 %
Recub. gelificado D	Ejemplo 6	4,28 mm	32,9 %	3,42 %
Recub. gelificado E	Ejemplo 3	3,93 mm	37,6 %	3,68 %
Recub. gelificado E	Ejemplo 2	3,83 mm	33,0 %	4,28 %
Recub. gelificado F	Ejemplo 7	4,37 mm	29,8 %	4,52 %
Recub. gelificado G	Ejemplo 8	4,37 mm	31,6 %	0,91 %

Los resultados muestran que los recubrimientos gelificados de la invención dan un rendimiento mecánico similar a los recubrimientos gelificados de los ejemplos comparativos con parte de un laminado reforzado.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible que comprende un producto de reacción polimerizable de:
- 5 (1) un componente de isocianato que tiene dos o más grupos isocianato; y
 (2) componentes etilénicamente insaturados que comprenden:
- 10 (i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato y al menos un grupo acrilato; y
 (ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato y al menos un grupo alilo, en el que el producto de reacción está en presencia de un monómero diluyente reactivo adecuado para la reacción con el mismo para formar un recubrimiento gelificado termoendurecible.
- 15 2. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de isocianato (1) es una molécula terminada en isocianato que se puede obtener mediante la reacción de un isocianato (X) que tiene dos o más grupos isocianato y una molécula prolongadora (Y), y que está en forma X-(Y-X)_n, en la que: (a) n está en el intervalo de 1 a 5, o (b) n = 1.
- 20 3. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la molécula prolongadora se selecciona entre al menos una de las siguientes (a) a (c): (a) la molécula prolongadora tiene grupos hidroxilo para la reacción con los grupos isocianato; (b) la molécula prolongadora es un diol; y (c) la molécula prolongadora es un diol seleccionado entre polietilenglicol y polipropilenglicol.
- 25 4. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la molécula prolongadora es un polietilenglicol que tiene un peso molecular inferior a 1.000, preferentemente inferior a 500, más preferentemente inferior a 400 e incluso más preferentemente inferior a 300.
- 30 5. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente de isocianato (1) se selecciona entre al menos uno de los siguientes (a) a (d):
- (a) el componente de isocianato (1) se selecciona entre diisocianatos de alquileo alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, diisocianatos aralifáticos y diisocianatos aromáticos;
- 35 (b) el componente de isocianato (1) es una molécula terminada en isocianato que se puede obtener mediante la reacción de un isocianato (X) seleccionado entre diisocianatos de alquileo alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, diisocianatos aralifáticos y diisocianatos aromáticos, y una molécula prolongadora (Y);
- (c) un diisocianato que no contiene un grupo isocianato conjugado con un grupo aromático; y
- (d) un componente de isocianato seleccionado entre diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianatos aralifáticos tales como diisocianato de tetrametilenxilileno (TMXDI) y diisocianatos de alquileo tales como diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI).
- 40 6. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que: (a) la molécula terminada en isocianato (1) se puede obtener mediante la reacción del componente de isocianato (X) con la molécula prolongadora (Y) en una relación molar de aproximadamente 1,5 a 2,5 moles de isocianato (X) con respecto a 1 molécula prolongadora (Y); o (b) la molécula terminada en isocianato (1) se puede obtener mediante la reacción del componente de isocianato (X) con la molécula prolongadora (Y) en un exceso de al menos 2:1 basado en los moles de isocianato (X) y la molécula prolongadora (Y).
- 45 7. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente de acrilato (i) se selecciona entre al menos uno de los siguientes (a) a (d):
- (a) un componente de acrilato (i) que tiene un grupo hidroxilo para la reacción con un grupo isocianato;
- (b) el componente de acrilato (i) es un acrilato de hidroxialquilo C₁-C₈ o una versión etoxilada, propoxilada o prolongada con lactona del mismo;
- 55 (c) el componente de acrilato (i) se selecciona entre acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 4-hidroxibutilo; y
- (d) el componente de acrilato (i) incluye un diacrilato o acrilato superior tal como triacrilato de pentaeritritol y pentaacrilato de dipentaeritritol.
- 60 8. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente de alilo (ii) se selecciona entre al menos uno de los siguientes (a) a (c):
- (a) el componente de alilo (ii) tiene un grupo hidroxilo para la reacción con un grupo isocianato;
- 65 (b) el componente de alilo incluye alcoholes alílicos funcionalizados, especialmente alcohol alílico, alcohol alílico propoxilado y dialiléter de trimetilopropano (TMPDE); y
- (c) el componente de alilo (ii) es un dialilo o alilo superior tal como dialiléter de trimetilopropano y/o trialiléter de

pentaeritritol.

- 5 9. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, que comprende: (a) un producto de reacción polimerizable de (1) una molécula terminada en isocianato y (2) componentes etilénicamente insaturados, en la que los componentes etilénicamente insaturados (2) se proporcionan en un exceso total de al menos el 3 %, preferentemente de al menos el 5 %, lo más preferentemente de al menos aproximadamente el 20 % de exceso de equivalencia en términos de equivalencia del grupo funcional reactivo con el grupo isocianato con respecto a los grupos isocianato, y que, opcionalmente, comprende (b) un producto de reacción polimerizable de (1) una molécula terminada en isocianato y (2) componentes etilénicamente insaturados, en donde el componente de acrilato (i) está presente en una cantidad subestequiométrica con respecto al componente de isocianato (1), y las cantidades combinadas de componentes etilénicamente insaturados (2) representan preferentemente un exceso estequiométrico de grupos funcionales reactivos con el grupo isocianato en comparación con el componente de isocianato.
- 15 10. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el componente etilénicamente insaturado (2) comprende un componente de acrilato (i) y un componente de alilo (ii) en una relación molar de al menos 1,5:1 en términos de un exceso de componente de acrilato (i) frente al componente de alilo (ii), y preferentemente el componente etilénicamente insaturado (2) comprende componente de acrilato (i) y componente de alilo (ii) en una relación molar de 1,5:1 a 10:1, especialmente de 2:1 a 8:1, más especialmente de 2,1:1 a 7,5:1.
- 25 11. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente etilénicamente insaturado (2) no contiene más del 10 % en peso de un componente de metacrilato y, preferentemente, está esencialmente exento de componente de metacrilato.
- 30 12. Una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un producto de reacción polimerizable de (1) y (2) en presencia de monómero diluyente reactivo que tiene al menos un enlace etilénicamente insaturado.
- 35 13. Una composición de resina de recubrimiento gelificado que comprende una resina de recubrimiento gelificado termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, seleccionada opcionalmente entre al menos uno de los siguientes (a) a (g):
- (a) la resina de recubrimiento gelificado está presente en la composición en una cantidad del aproximadamente 60 al 90 % en peso, preferentemente, del 70 al 80 % en peso, basado en el peso total de la composición;
- (b) la composición de resina de recubrimiento gelificado comprende además un componente de un sistema iniciador de radicales libres;
- (c) la composición de resina de recubrimiento gelificado incluye una sal de metal y/o una amina como un componente del sistema iniciador de radicales libres;
- 40 (d) la composición de resina de recubrimiento gelificado comprende un componente de peróxido de un sistema iniciador de radicales libres;
- (e) la composición de resina de recubrimiento gelificado está sustancialmente exenta de refuerzo fibroso;
- (f) la composición de resina de recubrimiento gelificado comprende además un agente tixotrópico, preferentemente sílice pirógena; y
- 45 (g) la composición de resina de recubrimiento gelificado presenta un índice tixotrópico de al menos 10, cuando se mide a 25 °C.
- 50 14. Un artículo que tiene un recubrimiento gelificado preparado mediante el curado de una resina de recubrimiento gelificado según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o una composición de recubrimiento gelificado según lo reivindicado en la reivindicación 13, estando opcionalmente el artículo en forma de un artículo moldeado provisto de una capa de recubrimiento gelificado y una capa de soporte proporcionada por una resina termoendurecible curada, estando opcionalmente la capa de soporte en forma de una capa de soporte reforzada con fibra, en donde la resina termoendurecible de la capa de soporte que incluye una resina termoendurecible curada se selecciona entre una resina de (met)acrilato de uretano, una resina de (met)acrilato de ailuretano, una resina de poliéster insaturada o una resina de viniléster.
- 55 15. Un método de suministro de un recubrimiento gelificado sobre una capa de soporte, método que comprende aplicar una composición de recubrimiento gelificado según lo reivindicado en la reivindicación 13 y un iniciador de radicales libres en la superficie de un molde, dejar que la composición de recubrimiento gelificado se cure al menos parcialmente, aplicar una composición de moldeo termoendurecible opcionalmente reforzada en la capa de recubrimiento gelificado y curar la composición de moldeo para proporcionar una capa de soporte para el recubrimiento gelificado.
- 60