

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 587**

51 Int. Cl.:

C07C 69/60 (2006.01)
C08G 59/17 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C09D 163/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007 E 07857000 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2097369**

54 Título: **Composición de resina adecuada para revestimiento superpuesto de tubos, depósitos y recipientes**

30 Prioridad:

22.12.2006 EP 06026727
22.12.2006 US 876561 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.02.2016

73 Titular/es:

ACR III B.V. (100.0%)
Schiphol Boulevard 369, WTC Toren F, 7th floor
1118 BJ Schiphol, NL

72 Inventor/es:

KLEIN NAGELVOORT, JOANNA;
BESTEN DEN, CORNELIS y
JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 561 587 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 resina adecuada para revestimiento superpuesto de tubos, depósitos y recipientes

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina estructural, radicalmente curable, adecuada para revestimiento superpuesto, que contiene
- (a) 30 – 70 % en peso de una resina,
 - (b) 30 – 70 % en peso de al menos un diluyente reactivo,
 - 10 (c) 0,00001 – 5 % en peso de iniciador,
 - (d) 0,00001 – 5 % en peso de inhibidor,

en la que la cantidad de estireno en la composición de resina es inferior al 5 % en peso.

15 (el % en peso es respecto al peso total de los componentes (a), (b), (c) y (d)). La invención también se refiere al uso de dicha composición de resina en revestimiento superpuesto, más en particular, al uso de dicha composición de resina en objetos flexibles con forma tubular para su uso en revestimiento superpuesto. La invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para revestir de forma superpuesta un tubo, depósito o recipiente con dicho objeto flexible con forma tubular.

20 Tal como se usa en el presente documento, las composiciones de resina estructural pueden proporcionar partes estructurales. Con el significado del presente documento, se considera que las partes estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas adecuadas. En general, dichas composiciones de resina son sistemas no acuosos. Contienen, como máximo, un 5 % en peso de agua.

25 Tal como se usa en el presente documento, radicalmente curable significa que se forma una red mediante polimerización radical.

En el marco de la presente invención, se entiende que revestimiento superpuesto es la disposición en el interior de un objeto o sistema hueco, tal como un sistema de tuberías (por ejemplo, un sistema de alcantarillado, un sistema de canalización industrial o un conducto de transporte), un recipiente, un depósito o una conexión de alcantarillado doméstico y similares, de una capa con un espesor de al menos 2 mm, pero normalmente de más de 3 mm e incluso de hasta 30 – 40 mm. El espesor de la capa de un revestimiento superpuesto normalmente se elige de modo que sea más grueso a medida que aumenta el diámetro del objeto hueco. El revestimiento superpuesto generalmente tiene el objeto de contribuir a la resistencia mecánica y garantizar la resistencia del objeto o sistema hueco a sustancias químicas, a la corrosión etc., así como la prevención de fugas. Cabe destacar que cuando se dispone en un sistema u objeto hueco por primera vez un revestimiento en el interior se denomina revestimiento. Cada vez que después se dispone de nuevo un revestimiento en un sistema u objeto hueco que ya está revestido internamente se denomina revestimiento superpuesto. Por tanto, el revestimiento superpuesto hace referencia a todas las situaciones en las que se dispone el revestimiento, bien por primera vez o bien cualquier vez posterior.

40 Los revestimientos superpuestos se distinguen claramente de las denominadas aplicaciones de recubrimiento, en las que el espesor de la capa generalmente llega a un máximo de 0,5 mm y para las que se especifican requisitos completamente diferentes para la superficie de la capa (y para la adherencia al sustrato). Como norma, un recubrimiento tendrá que cumplir, por ejemplo, requisitos elevados con respecto a la calidad y el secado de la superficie (en particular cuando se cura al aire), pero no contribuirá a la resistencia mecánica.

Una desventaja de las composiciones de resina conocidas que en la actualidad se aplican a los revestimientos superpuestos es la presencia de cantidades considerables de estireno, como resultado de lo cual el estireno escapa, al menos durante la instalación, y, posiblemente, el estireno residual se escape gradualmente durante los primeros días o semanas después del depósito en dichos sistemas de tuberías o incluso durante su uso previsto a largo plazo, y producen un olor indeseable y, posiblemente, incluso también efectos tóxicos.

50 No obstante, aunque por un lado el objeto es crear una formulación que difiera de la composición de resina comercial aplicada en revestimiento superpuesto en términos de emisiones de estireno, la aplicación dicta que dicha formulación debe dar lugar a propiedades físicas, al menos resistencia química, que actualmente se logran con las composiciones de resina comerciales.

De acuerdo con lo anterior, el objeto de la presente invención era conseguir una composición de resina estructural adecuada para revestir de forma superpuesta que muestre una emisión baja o nula de estireno, al tiempo que la composición de resina radicalmente curable tiene una viscosidad similar o incluso menor que la de las composiciones de resina estirenadas usadas en la actualidad y la composición de resina curada radicalmente debe tener propiedades físicas similares o incluso mejores que las de las composiciones de resina estirenadas curadas radicalmente. Por ejemplo, deben satisfacerse al menos los requisitos mínimos de las normas típicas para estos tipos de productos, como, por ejemplo, la norma EN 13566-4.

65 Sorprendentemente se ha descubierto que este objeto se puede lograr en cuanto a que la composición de resina

estructural curable radicalmente contiene

- 5 a. 30 – 70 % en peso de resina, caracterizada por (i) un peso molecular M_n entre 500 y 3.000 y (ii) un índice de acidez entre 0 y 30 mg de KOH/g de resina, y en el que al menos el 80 % de la cantidad total de resina es resina de éster de vinilo y, como máximo, el 20 % de la cantidad total de la resina es resina de poliéster insaturado,
 b. 30 – 70 % en peso de al menos un diluyente reactivo, caracterizado porque al menos el 25 % del diluyente reactivo es un diluyente bifuncional que tiene un peso molecular M_n entre 200 y 500 y el diluyente monofuncional opcional que tiene un peso molecular M_n entre 100 y 200,
 10 c. 0,00001 – 5 % en peso de iniciador,
 d. 0,00001 – 5 % en peso de inhibidor

caracterizado además porque el peso molecular promedio por insaturación reactiva de (PIR) de los componentes (a) y (b) es igual o superior a 190 dalton y porque la cantidad de estireno en la composición de resina es inferior a 5 % en peso (calculado como % en peso del peso total de los componentes (a), (b), (c) y (d)).

15 Preferentemente, la composición de resina contiene 30 – 70 % en peso de resina de éster de vinilo, caracterizada por (i) un peso molecular M_n entre 500 y 3.000 y (ii) un índice de acidez entre 0 y 30 mg de KOH/g de resina: 30 – 70 % en peso de al menos un diluyente reactivo, caracterizado porque al menos un 25 % del diluyente reactivo es un diluyente bifuncional que tiene un peso molecular M_n entre 200 y 500 y el diluyente monofuncional opcional que tiene un peso molecular M_n entre 100 y 200; 0,00001 – 5 % en peso del iniciador; y 0,00001 – 5 % en peso del inhibidor, de modo que el peso molecular promedio por insaturación reactiva (PIR) de los componentes (a) y (b) es igual o superior a 190 dalton y la cantidad de estireno en la composición de resina es inferior a 5 % en peso (Calculada como el % en peso del peso total de los componentes (a), (b), (c) y (d)).

25 Tal como se usa en el presente documento, el peso molecular promedio por insaturación reactiva (PIR) significa el peso molecular promedio por insaturación reactiva presente en la masa sumada de los componentes que contienen instauraciones carbono-carbono ((a) + (b)).

30 Preferentemente, la composición de resina no curada tiene una viscosidad entre 300 y 1.000 mPa.s (medida conforme a la norma to ISO 3219 a 23 °C), más preferentemente entre 300 y 800 mPa.s, e incluso más preferentemente entre 400 y 700 mPa.s.

35 Tal como se usa en el presente documento, un diluyente reactivo bifuncional contiene dos instauraciones reactivas como, por ejemplo, dos grupos (met)acrilato. Un diluyente reactivo monofuncional contiene una instauración reactiva como, por ejemplo, un grupo (met)acrilato.

40 Preferentemente, al menos el 40 % del o los diluyentes reactivos es un diluyente bifuncional que tiene un peso molecular M_n entre 200 y 500. Preferentemente, al menos el 25 % y, más preferentemente, al menos el 40 % del o los diluyentes reactivos es un diluyente bifuncional que tiene un peso molecular M_n entre 200 y 400. Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos bifuncionales que tienen un peso molecular M_n entre 200 y 500 son di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y sus isómeros, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de PPG250, di(met)acrilato de triciclodecano dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol y/o dimetacrilato de tetraetilenglicol. Diluyentes reactivos bifuncionales preferidos son di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de trietilenglicol y/o di(met)acrilato de tripropilenglicol.

50 Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos monofuncionales que tienen un peso molecular M_n entre 100 y 200 son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de butilo, viniltolueno, (met)acrilato de hexilo y (met)acrilato de ciclohexilo, alfa-metilestireno, terc-butilestireno, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo y/o (met)acrilato de alilo. Diluyentes reactivos monofuncionales preferidos son viniltolueno, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo.

55 Preferentemente, el peso molecular de la resina se encuentra entre 500 y 1.500.

Preferentemente, el índice de acidez de la composición de resina se encuentra entre 1 y 20 mg de KOH/g de resina.

60 Al menos un 80 % de la resina en la composición de resina de acuerdo con la invención es una resina de éster de vinilo o una mezcla de resinas de éster de vinilo. Como máximo, el 20 % de la cantidad total de la resina puede ser resina o resinas de poliéster insaturado.

65 La resina de éster de vinilo tal como está comprendida en las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención y la resina de poliéster insaturado tal como puede estar comprendida en las composiciones de resina de acuerdo con la invención, pueden seleccionarse adecuadamente de las resinas de poliéster insaturado y resina de éster de vinilo, tal como conocen los expertos en la materia. Ejemplos de resinas adecuadas de poliéster insaturado

o de éster de vinilo para usar tales como sistemas de resina básicos en las resinas de la presente invención se subdividen en las categorías según la clasificación de Malik y otros, en J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2 y 3), pág.139 – 165 (2000).

5 (1) Resinas orto: están basadas en anhídrido ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2–propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3–propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol–A hidrogenado. Normalmente, los derivados de 1,2–propilenglicol se usan en combinación con un diluyente reactivo, tal como estireno.

10 (2) Resinas iso: se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones más elevadas de diluyente reactivo que las resinas orto.

(3) Bisfenol–A–fumaratos: están basados en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.

(4) Clorédicos: son resinas preparadas a partir de anhídridos que contienen cloro/bromo o fenoles en la preparación de las resinas UP.

15 (5) Resinas de éster de vinilo: son resinas que tienen sitios insaturados únicamente en la posición terminal. Por ejemplo, introducidos mediante reacción de resinas epoxi (por ejemplo, éter de diglicidilo de bisfenol-A, epoxis del tipo fenol-novolac o epoxis basadas en tetrabromobisfenol–A) con ácido (met)acrílico. En lugar de ácido (met)acrílico también se puede usar (met)acrilamida. El éster de vinilo también puede ser un uretano de éster de vinilo de modo que las resinas se pueden obtener mediante la reacción de un isocianato polifuncional con un alcohol polihídrico y/o una amina polivalente y con un (met)acrilato de hidroxialquilo. Los ejemplos se conocen por los documentos US–A–3297745, US–A–3772404, US–A–4618658, GB–A–2217722, DE–A–3744390 y EP–A–534197. Preferentemente, la resina de uretano de éster de vinilo es un dimetacrilato de uretano de éster de vinilo.

25 Además de estas clases de resinas, también se pueden distinguir las denominadas resinas de dicitropentadieno (DCPD).

Preferentemente, la resina es una resina de éster de vinilo o una mezcla de resinas de éster de vinilo. Las resinas de éster de vinilo preferidas son resinas epoxis de éster de vinilo o resinas de uretano de éster de vinilo, resinas de éster de vinilo más preferidas son las resinas epoxi de éster de vinilo.

30 La cantidad adecuada de (a) en la composición de resina de acuerdo con la invención reside entre 30 y 70 % en peso. Preferentemente, esta cantidad se encuentra entre 40 y 60 % en peso.

35 Preferentemente, la composición de resina de acuerdo con la invención contiene menos de 2 % en peso de estireno, más preferentemente la composición de resina carece esencialmente de estireno. Tal como se usa en el presente documento, carece esencialmente de estireno, significa que la concentración de estireno en la composición de resina es menor de 0,01 % de estireno.

40 El iniciador (c), que se aplica en la composición de resina de acuerdo con la invención, se elige, como norma, de iniciadores que son adecuados para curado térmico y/o son adecuados para curado mediante fotoiniciación. Se entiende que curado térmico es el curado de la composición de resina por medio de calor. Cuando la composición de resina se aplica para revestir de forma superpuesta, el calor procede de agua calentada o de gas usado para presurizar el revestimiento superpuesto. Se entiende que fotoiniciación es curado usando irradiación con luz de una longitud de onda adecuada (fotirradiación). Esto se conoce también como fotocurado. En el caso del revestimiento superpuesto, la energía de la luz normalmente se suministra mediante lámparas colocadas o que se han movido hacia los objetos huecos.

45 La cantidad del componente (c) en la composición de resina de acuerdo con la invención se encuentra, como norma, entre 0,00001 y 5 % en peso. Preferentemente, esta cantidad se encuentra entre 0,1 y 5 % en peso.

50 En una forma de realización de la invención, el iniciador es un fotoiniciador, preferentemente un fotoiniciador de tipo escisión, más preferentemente un α –hidroxiarilcetona como, por ejemplo, Irgacure 184, Irgacure 369, Darocure 1173 (Ciba) u óxidos de acilfosfina como, por ejemplo, Lucerina TPO, Lucerina TPO–L (BASF), Irgacure 819 (Ciba) o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, el fotoiniciador es un óxido de acilfosfina. El óxido de acilfosfina es un óxido de monoacilfosfina o un óxido de bisacilfosfina. Un óxido de bisacilfosfina preferido es óxido de bis(2,4,6–trimetilbenzoi)fenilfosfina (Irgacure 819). La cantidad del fotoiniciador se encuentra, preferentemente, entre 0,1 y 2 % en peso, más preferentemente entre 0,2 y 1 % en peso.

55 En otra forma de realización de la invención, el iniciador es un iniciador térmico. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados son compuestos azo, como azoisobutironitrilo (AIBN), y derivados de los mismos, y peróxidos orgánicos. El iniciador térmico es, preferentemente, un peróxido orgánico, o una combinación de dos o más peróxidos orgánicos.

60 Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxicarbonatos (de la fórmula –OC(O)O–), peroxiésteres (de la fórmula –C(O)OO–), diacilperóxidos (de la fórmula –C(O)OOC(O)–), dialquilperóxidos (de la fórmula –OO–), etc. Los peróxidos también pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Se puede encontrar una extensa serie de

ejemplos de peróxidos adecuados en, por ejemplo, el documento US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El experto en la materia puede obtener fácilmente información sobre los peróxidos y las precauciones que se deberán adoptar para la manipulación de los peróxidos en las instrucciones tal como las proporcionan los productores de peróxido.

5 Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciario (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formada por el grupo de peróxidos de cetona (perce-tonas, siendo un producto de adición del peróxido de hidrógeno y una cetona, tal como, por ejemplo, peróxido de metiletilcetona y peróxido de acetilacetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de t-butilo, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluidos di(peroxiésteres), -peréteres (tales como, por ejemplo, peroxidietiléter). A menudo, los peróxidos orgánicos usados como agente de curado son perésteres terciarios, o hidroperóxidos terciarios, es decir compuestos peroxi que tienen átomos de carbono terciarios unidos directamente a un grupo -OO-acilo o -OOH. Claramente, también se pueden usar mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos en el contexto de la presente invención. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mixtos, es decir peróxidos que contiene dos cualesquiera de restos portadores de peróxido diferentes en una molécula. En el caso en el que para el curado se esté usando un peróxido sólido, el peróxido es, preferentemente, peróxido de benzoílo (BPO) o peróxido de peroxicarbonato.

20 Ejemplos de peróxidos de cetona adecuados son peróxido de metiletilcetona (MEKP), peróxido de ciclohexanona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de acetilacetona. Ejemplos de hidroperóxidos adecuados son hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de terc-butilo.

La composición de resina de acuerdo con la invención que contiene un iniciador térmico contiene además, preferentemente, un acelerador, preferentemente un compuesto de metal de transición y/o compuesto orgánico. 25 Ejemplos de compuestos de metales de transición adecuados son compuestos de vanadio, hierro, manganeso, cobre, níquel, molibdeno, tungsteno, cobalto, cromo. El compuesto de metal de transición es, preferentemente, un compuesto de cobalto o mezclas del compuesto de cobalto con otras sales metálicas. Un compuesto de cobalto adecuado es, por ejemplo, octoato de cobalto o naftenato de cobalto.

30 El compuesto orgánico puede ser cualquier compuesto orgánico que se puede oxidar o reducir. Ejemplos adecuados son compuestos 1,2-dioxo, compuestos 1,3-dioxo, tioles y compuestos que contienen N como amidas y aminas. Preferentemente, el compuesto orgánico es un compuesto que contiene N. Ejemplos de compuestos que contienen N son dimetilaminina, dietilaminina, dimetilparatoluidina, dietilhidroxilamina, N,N-dietilacetoacetamida, bencilamina, p-toluidina, 2-(N-etilamino)etanol, trietanolamina, trietilamina y Jeffaminas, como, por ejemplo, Jeffamina D-2000.

35 Las composiciones de resina de acuerdo con la invención contienen uno o más inhibidores. El inhibidor (d) de la composición de resina de la invención puede ser cualquier inhibidor radical conocido por el experto en la materia, preferentemente elegido del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables como compuestos basados en galvinoxilo y N-oxilo y/o fenotiazinas. Ejemplos adecuados de inhibidores que se pueden usar en las composiciones de resina de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilo fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilendi-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (un compuesto también denominado TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (un compuesto también denominado TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxilpiperidina (un compuesto también denominado 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosifenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

De forma ventajosa, la cantidad de inhibidor en la composición de resina de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 0,00001 a 5 % en peso, preferentemente de 0,0001 a 2 % en peso, más preferentemente de 0,001 a 1 % en peso. En el caso del curado térmico, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y 2-metilhidroquinona son inhibidores muy adecuados.

60 Preferentemente, la composición de resina estructural no reforzada curada de acuerdo con la invención tiene un módulo E a la tensión (medido de acuerdo con la norma ISO 527-2) superior a 2.000 MPa, preferentemente superior a 2.500 MPa y, más preferentemente, superior a 3.000 MPa. Preferentemente, la composición de resina estructural no reforzada curada de acuerdo con la invención tiene una elongación a la rotura (medida de acuerdo con la norma ISO 527-2) superior a 2 %. Preferentemente, la temperatura de flexión térmica (HDT) (medida de acuerdo con la norma ISO 75-A) de la composición de resina estructural no reforzada curada es superior a 80 °C, más preferentemente superior a 90 °C e incluso más preferentemente superior a 100 °C.

65 Preferentemente, la composición de resina estructural no reforzada curada de acuerdo con la invención tiene una

resistencia a la tracción (medida de acuerdo con la norma ISO 527-2) superior a 40 MPa Preferentemente, la contracción de la composición de resina no reforzada curada es inferior al 15 %, preferentemente inferior al 10 %. Preferentemente, la composición de resina no curada tiene un punto de inflamabilidad superior a 50 °C.

5 Tal como se usa en el presente documento, la expresión composición de resina curada hace referencia a una composición de resina que ha alcanzado la densidad de reticulación máxima. Esto se puede evaluar rápidamente mediante un IR de la composición de resina curada, especialmente la técnica de ATR es muy adecuada.

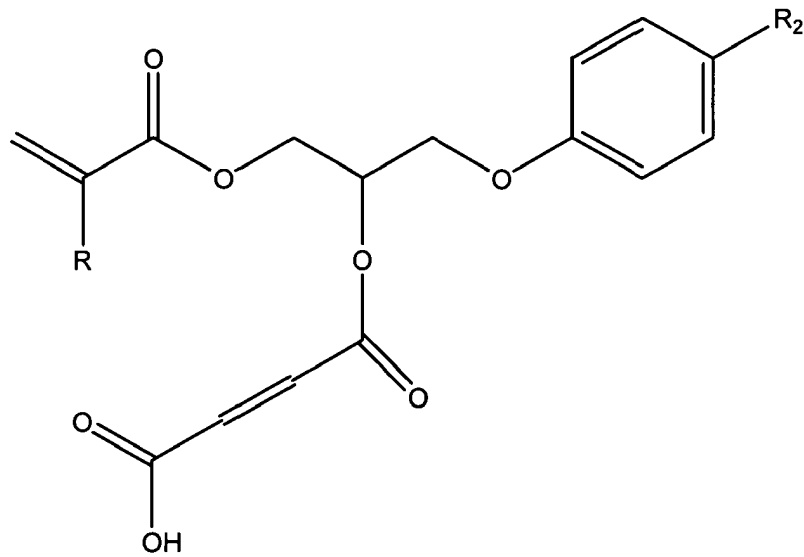
10 Sorprendentemente, los inventores pudieron obtener una composición de resina estructural radicalmente curable que contiene menos del 5 % en peso de estireno e incluso careciendo esencialmente de estireno, cuya composición de resina tiene una viscosidad entre 300 y 1.000 mPa.s (medida de acuerdo con la norma ISO 3219 a 23 °C) e incluso entre 400 y 800 mPa.s, al tiempo que la composición de resina no reforzada curada tiene un módulo E a la tensión (medido conforme a la norma ISO 527-2) superior a 2.000 MPa e incluso superior a 2.500 MPa, una elongación a la rotura (medida conforme a la norma ISO 527-2) superior a 2 %, una temperatura de flexión térmica (medida conforme a la norma ISO 75-A) superior a 80 °C e incluso superior a 90 °C. Por tanto, la presente invención también se refiere a composiciones de resina estructurales curables radicalmente que contienen 30 – 70 % en peso de una resina de poliéster insaturado y/o una resina de éster de vinilo, 30 – 70 % en peso de al menos un diluyente reactivo, 0,00001 – 5 % en peso del iniciador, 0,00001 – 5 % en peso del inhibidor y que contiene menos del 5 % en peso de estireno, e incluso careciendo esencialmente de estireno, la composición de resina tiene una viscosidad de entre 300 y 1.000 mPa.s (medida conforme a la norma ISO 3219 a 23 °C) e incluso entre 400 y 800 mPa.s al tiempo que la composición de resina no reforzada curada tiene un módulo E a la tensión (medido conforme a la norma ISO 527-2) superior a 2.000 MPa e incluso superior a 2.500 MPa, una elongación a la rotura (medida conforme a la norma ISO 527-2) superior a 2 %, una temperatura de flexión térmica (medida conforme a la norma ISO 75-A) superior a 80 °C e incluso superior a 90 °C.

25 La composición de resina de acuerdo con la invención contiene además, opcionalmente, una carga en una proporción en peso de 0,05:1 a 20:1, preferentemente en una proporción en peso de 0,2:1 a 3:1, respecto al peso total de los componentes (a), (b), (c) y (d), siendo el total de los porcentajes en peso de los componentes (a), (b), (c) y (d) 100. Las cargas adecuadas son trihidrato de aluminio, carbonato cálcico, mica, sílice microcristalina, polvo de cuarzo, barita, fibras y/o talco. Ejemplos de fibras son fibras de vidrio y fibras de carbono.

35 Tal como se usa en el presente documento, tiempo útil de uso significa el periodo de tiempo entre la adición del sistema iniciador y el inicio de la polimerización radical a 23 °C. Por otro lado, la vida útil de almacenamiento es el tiempo durante el cual la composición de resina no iniciada permanece estable. En el caso en el que el iniciador es un fotoiniciador, el tiempo útil de uso es similar a la vida útil de almacenamiento, ya que el curado solo se inicia mediante el desencadenante de la luz externa. En los sistemas de curado térmico, la polimerización radical se inicia después de haber añadido el sistema de iniciación térmica y la polimerización radical y la iniciación se aceleran elevando la temperatura. Se sabe que la polimerización radical se puede retrasar añadiendo inhibidores. Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que la polimerización radical a temperatura ambiente se puede retrasar espectacularmente y, por tanto, el tiempo útil de uso se puede aumentar espectacularmente sin que ello afecte a la polimerización a una temperatura mayor cuando la composición de resina contiene adicionalmente un compuesto de monomaleato y/o de monofumarato. Este efecto es más pronunciado en el caso en que un peróxido es parte del sistema iniciador.

45 Preferentemente, el compuesto de monomaleato y/o de monofumarato se incorpora en la resina de éster de vinilo. Preferentemente, al menos una parte de la resina de éster de vinilo se ha modificado con anhídrido maleico y/o ácido fumárico, más preferentemente con anhídrido maleico. Preferentemente, al menos un 0,5 %, más preferentemente al menos un 1 % de la resina de éster de vinilo se ha modificado con anhídrido maleico y/o ácido fumárico, dado que el incremento de la cantidad de anhídrido maleico y/o ácido fumárico da como resultado un incremento del tiempo útil de uso de la composición de resina. Preferentemente, como máximo un 20 %, más preferentemente como máximo un 10 % de la resina de éster de vinilo se ha modificado con anhídrido maleico y/o ácido fumárico, dado que el incremento adicional de la cantidad de anhídrido maleico y/o ácido fumárico da como resultado un incremento demasiado alto de la viscosidad de la composición de resina.

55 En una forma de realización preferida, el éster de vinilo modificado es un éster de vinilo con la estructura siguiente



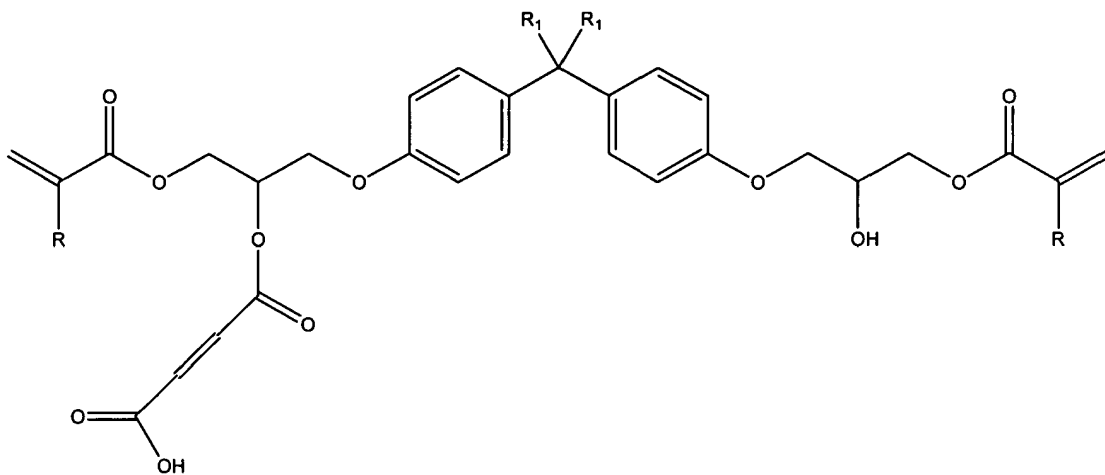
(1)

en la que R = H o metilo y R₂ = alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido, parte de un resto oligomérico o polimérico (>C₂₀), que puede estar sustituido opcionalmente.

5 Ejemplos de sustituyentes son, por ejemplo, grupos tales como halógenos, grupos aminas, alcoholes, éteres, restos de polialquilenoxi, carboxilatos, anhídridos, amidas, ureas, uretanos etc. Ejemplos de restos oligoméricos o poliméricos son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, policarbonatos, poliuretanos, poliésteres etc. Restos poliméricos muy adecuados derivan de resinas epoxi o poliepóxidos. Ejemplos de resinas epoxi son, por ejemplo, resinas epoxi novolac y resinas epoxi basadas en bisfenol A o bisfenol F.

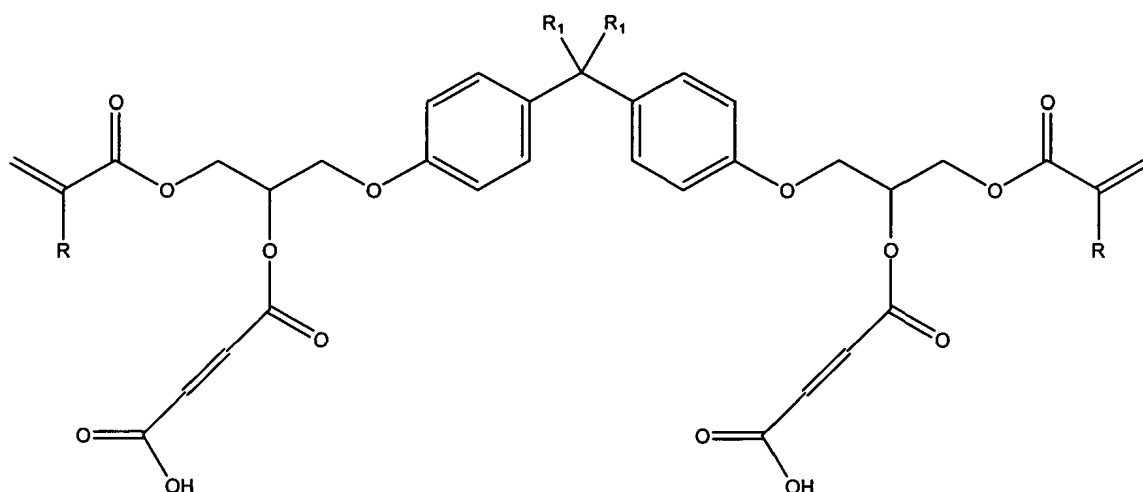
15 La resina de éster de vinilo modificada se puede preparar primero haciendo reaccionar un ácido (met)acrílico con un éter de glicidilo o éster de glicidilo, seguido de la reacción del producto obtenido de este modo con anhídrido maleico y/o ácido fumárico a una temperatura adecuada.

En una forma de realización más preferida, el éster de vinilo modificado es un éster de vinilo con la estructura siguiente (2)



20

y/o con la estructura siguiente (3)



en la que R es como se ha indicado anteriormente y R₁ es H o un alquilo C₁-C₆. Preferentemente, R₁ es H o R₁ es metilo.

5

La invención también se refiere al uso de la composición de resina de acuerdo con la invención en un objeto flexible con forma tubular para su uso en el revestimiento superpuesto. De acuerdo con la invención, los objetos flexibles con forma tubular contienen un material de soporte o de refuerzo que está impregnado con la composición de resina estructural radicalmente curable de acuerdo con la invención, estando al menos una de las superficies del objeto con forma tubular provista de una capa de barrera que es impermeable a la composición de resina.

10

El material de soporte o de refuerzo del que está compuesto el objeto flexible con forma tubular es, por ejemplo, una red fibrosa o fieltro de aguja de fibras de vidrio, fibras de sílice, fibras de cuarzo, fibras de carbono, fibras de boro, fibras de metal, fibras de asbesto, fibras de poliamida (por ejemplo, Kevlar[®] de Du Pont), fibras de poliéster, fibras de algodón, fibras de seda, fibras de polietileno y fibras de yute. El experto en la material puede determinar fácilmente las fibras adecuadas para una aplicación específica o propiedad deseada del elemento estructural que se va a formar. Las fibras de carbono se usan para, por ejemplo, aplicaciones en las que se desea un peso bajo y una rigidez elevada.

15

20

La capa de barrera que es impermeable a la composición de resina curable y que se proporciona al menos a una de las superficies del objeto con forma tubular es una capa de polietileno, polipropileno, poliamida etc.

La presente invención también proporciona un procedimiento para revestimiento superpuesto de un tubo, depósito o recipiente con un objeto flexible en forma tubular tal como se ha descrito anteriormente, en el que

25

- (a) el objeto flexible con forma tubular se introduce en un tubo, depósito o recipiente, y después
- (b) se presuriza en el interior con (i) un líquido o (ii) un gas, de forma que se fuerza al objeto flexible con forma tubular hacia el interior de la pared del tubo, el depósito o el recipiente, y
- (c) la composición de resina curable presente en el objeto flexible con forma tubular se cura térmicamente en el caso de (i) o (ii) o mediante fotoirradiación en el caso de (ii).

30

El propio material del que está formado el tubo, depósito o recipiente se puede elegir de una amplia serie de materiales adecuados, por ejemplo cemento, hormigón, arenisca, GFK, hormigón de polímero, metal, acero, PVC etc.

35

La presente invención también se refiere a revestimientos superpuestos curados para objetos, en particular tubos, depósitos o recipientes, obtenidos mediante polimerización de una composición de resina de acuerdo con la invención. En el caso en que la composición de resina comprende un iniciador térmico, el curado se efectúa usando curado térmico. En el caso en que la composición de resina comprende un fotoiniciador, el curado se efectúa usando fotocurado.

40

A continuación, se aclarará adicionalmente la invención sobre la base de algunos ejemplos, no obstante, sin estar limitada a las composiciones mostradas en los ejemplos y experimentos comparativos.

45

El procedimiento de ensayo para el ensayo de tracción (resistencia a la tracción, módulo E, elongación a la rotura) es conforme a la norma ISO 527-2 y para la HDT conforme a la norma ISO 75-A. El procedimiento de ensayo para medir la viscosidad es conforme a la norma ISO 3219.

Síntesis de resinas

Mezcla de resina A

5 362 g de la resina epoxi con una masa molecular promedio de 350 se calientan hasta 100 °C con agitación continua usando aspersión de oxígeno y una protección de nitrógeno. A esta temperatura se añaden 40 g de ácido metacrílico, 0,1 g de cloruro de cromo y 0,08 g de hidroquinona. Tras 15 minutos, se añaden cada vez 3 x 40 g de ácido metacrílico. Se mantiene la reacción y la síntesis se termina a un índice de acidez < 5 mg de KOH/g y PEE (peso equivalente de epoxi) 5.000 – 8.000 g/epoxi. Después de alcanzar el punto terminal, la resina (que tiene un PIR 280); en lo sucesivo en el presente documento denominada resina A) se enfría y se disuelve en 95 g de dimetacrilato de 1,4–butanodiol (BDDMA). Por tanto, la mezcla de resina A contiene 15 % en peso de BDDMA.

Mezcla de resina B

15 425 g de resina epoxi con una masa molecular promedio de 350 y 82 g de difenilolpropano y 0,8 g de trifenilfosfina se calientan hasta 110 °C. Después de alcanzar la exotermia, la reacción se mantiene a 115 °C hasta el PEE (peso equivalente de epoxi es < 300 g/epoxi). Después de enfriar la mezcla a 110 °C, se añaden 0,3 g de 2,6 di–terc–butil–p–cresol, seguido de 126 g de ácido metacrílico (tiempo de dosificación 1 hora). Después de dosificar 10 % de ácido metacrílico se añaden 0,9 g de dimetilbencilamina. La reacción se mantiene hasta que la viscosidad es 400 – 480 mPa.s (cono y placa a 125 °C) y el número ácido es 10 – 16 mg de KOH/g. Por último, cuando se ha alcanzado la espec., se añaden 0,2 g de hidroquinona y la resina B (que tiene un PIR de 432) se enfría hasta 80 °C y se disuelve en 309 g de dimetacrilato de 1,4–butanodiol. Por tanto, la mezcla de resina A contiene 33 % en peso de BDDMA.

Resina C

25 Resina mixta insaturada sin monómero, líquida a temperatura ambiente.

30 Esta resina mixta se obtuvo calentando 938 g de polipropilenglicol bisfenol A, 89 g de ácido fumárico y 0,12 g de hidroquinona en 2 horas a 210 °C con agitación continua en un reactor de policondensación estándar, haciéndose uso de un vacío (hasta un máximo de 0,1 bares): inicio del vacío 1 hora después de alcanzar 210 °C. La síntesis termina a un índice de acidez de < 20 mg de KOH/g y una viscosidad a 23 °C de < 4 dPa.s. La resina tiene un PIR de 1338.

Mezcla de resina D

35 La resina D se sintetiza del mismo modo que la resina A pero antes de disolver en 1,4-BDDMA, se añaden 15,6 g de anhídrido maleico. Después de un tiempo de reacción de 3 horas, la resina D (que tiene un PIR de 269) se enfría y se disuelve en 98 g de dimetacrilato de 1,4–butanodiol. Por último, se añaden 0,03 g de 2,6 di–terc–butil–p–cresol. Por tanto, la mezcla de resina D contiene 15 % en peso de BDDMA.

Ejemplos 1–4 y experimentos comparativos A–C

45 Las formulaciones se prepararon conforme a la tabla 1 (las cantidades proporcionadas están en % en peso). Los componentes se mezclaron a temperatura ambiente. Se determinaron las viscosidades y los índices de acidez de las formulaciones. Después, las resinas se curaron a temperatura ambiente usando 0,2 % de una solución al 10 % de octoato de cobalto, 1,0 % de una solución al 10 % de dimetilnilina y 2,0 % de peróxido de metiletilcetona (Butanox M50), seguido de una pospolimerización de 24 horas a 60 °C y 24 horas a 80 °C, tras lo cual se determinaron las propiedades mecánicas. Se usan las abreviaturas siguientes:

- 50 PEG200DMA= dimetacrilato de polietilenglicol (peso molecular M_n 330)
- 1,4–BDDMA= dimetacrilato de 1,4–butanodiol (peso molecular M_n 226)
- HPMA= metacrilato de hidroxipropilo (peso molecular M_n 144)
- IDMA= metacrilato de isodecilo (peso molecular M_n 226)

Tabla 1

Mezclas de resina (en % en p)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C
Resina A	59		65			59	71
Resina B		67			74		
Resina C	5					10	
Resina D				65			
PEG200DMA	35		35	35			
1,4 BDDMA	1				26	31	20
HPMA		33					

Mezclas de resina (en % en p)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C
IDMA							9
Viscosidad, 23 °C (mPa.s)	602	433	576	695	1056	856	528
Índice de acidez (mg de KOH/g)	1,1	5,2	1,2	10,1	5,8	2,1	1,3
PIR	207	190	201	198	180	185	189
Resistencia a la tracción [MPa]	60	67	64	70	45	48	38
Mod. E [MPa]	2976	3606	3200	3372	3158	3600	2187
Elongación a la rotura, [%]	2,8	2,1	2,6	2,7	1,5	1,5	2,3
HDT [°C]	98	90	104	118	100	189	70

Estos ejemplos y los ejemplos comparativos muestran que solo con las formulaciones de resina de acuerdo con la invención se pueden lograr las propiedades mecánicas requeridas para revestimiento superpuesto. Por ejemplo, solo con PIR > 190, se pueden lograr las propiedades mecánicas requeridas como, por ejemplo, la elongación a la rotura, la HDT y la resistencia a la tracción (ejemplos 1 – 4 frente a los experimentos comparativos A–C).

Ejemplos 5–6

Propiedades mecánicas de sistemas con carga

Se midieron las propiedades mecánicas de los laminados de revestimiento superpuesto (espesor de 6 mm), con poliéster de fieltro de aguja como material de soporte, tras el curado durante 6 horas a 80 °C entre 2 placas térmicas metálicas, las propiedades mecánicas se indican en la tabla 2. Esta tabla también proporciona las normas ISO de los procedimientos de ensayo usados para la determinación de las propiedades mecánicas del laminado de revestimiento superpuesto.

Los laminados se produjeron del siguiente modo: En primer lugar, un 20 % de la cantidad de la mezcla de resina indicada se mezcló con sílice ahumado usando un mezclador de cizalladura alta (cuchillas de disolución) para mezclar en la sílice ahumada adecuadamente. Después, la cantidad de resina resultante se mezcló a una cizalladura menor hasta obtener una mezcla homogénea. A esto le siguió la adición de la carga y soluciones de octoato de cobalto. Por último se añadieron premezclas de peróxidos. Por medio de depósito manual, después de, por medio de vacío, eliminar el aire de la mezcla, se impregnó con fieltro de aguja de poliéster. El material de fieltro impregnado se colocó entre dos placas de metal y el espesor se fijó con bloques separadores. El eventual exceso de resina se eliminó exprimiendo. El curado se inició aumentando la temperatura de las placas metálicas a 80 °C.

Tabla 2

		Ejemplo 5	Ejemplo 6
		Laminado A	Laminado B
Composición (en % en peso)			
Mezcla de resina del ejemplo 3		99	
Mezcla de resina del ejemplo 4			99
Sílice ahumada		1	1
Carga de Al ₂ (OH) ₃		40	40
Peroxidocarbonato de Bis(4–terc–butilciclohexilo)		0,8	0,8
Perbenzoato de terc-butilo		1,0	1,0
Octoato de cobalto (solución al 1 %)		1,0	1,0
Fieltro de aguja de poliéster		14	14
Resistencia a la flexión [MPa]	ISO 178	40	56
Módulo E [MPa]	ISO 178	3800	4679
Deformación de la fibra externa [%]	ISO 178	1,1	4,7

Los ejemplos 5 y 6 muestran claramente que las composiciones de resina de acuerdo con la invención son adecuadas para revestimiento superpuesto. Adicionalmente, estos ejemplos demuestran que el uso de resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico (ejemplo 6) mejora adicionalmente significativamente las propiedades mecánicas en comparación con el uso de una resina de éster de vinilo que no se ha modificado con ácido maleico (ejemplo 5). Por ejemplo, el módulo E en el ejemplo 6 es un 23 % mayor que en el ejemplo 5, mientras que el módulo E de la composición de resina sin carga curada del ejemplo 4 (usando una resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico) es solo un 5 % mayor que en el ejemplo 3 (usando una resina de éster de vinilo que

no se ha modificado con ácido maleico).

Ejemplos 7 – 14

5 Tiempo útil de uso y mediciones del curado

Curado

10 Las mezclas de resina del ejemplo 3 ó 4 se curaron a 60 °C con la adición de 0,8 % de peroxidicarbonato bis(4-terc-butilciclohexilo) junto con 1,0 % de perbenzoato de terc-butilo y 1,0 % de una solución al 1 % de octoato de cobalto en un éster alifático (acelerador NL-49-P) (AKZO Nobel). Las propiedades del curado se indican en la tabla 3. El ensayo se realizó midiendo el tiempo de gel físico y, por separado, el tiempo máximo y la exotermia usando un tubo de ensayo de diámetro interno de 13 mm (longitud de 15 cm) directamente colocado en un baño de agua a la temperatura descrita. El tiempo máximo y la temperatura se midieron usando un termopar de 1,5 mm de espesor, midiendo en el centro de la masa de la resina.

Tiempo útil de uso

20 El tiempo útil de uso se midió conforme al procedimiento siguiente: usando la misma secuencia de mezclado tal como se describe para las propiedades mecánicas, después de la adición de los peróxidos, en última instancia se añade 2,6-di-terc-butil-p-cresol adicional, 400 g de la mezcla de resina (con o sin carga) se almacenan en botes de cristal de 720 ml. Estos botes se colocan directamente en un baño de agua acondicionado a 23 °C. Tres veces al día se comprueba si la mezcla de resina todavía está líquida. El momento en el que la mezcla comienza a gelificar se define como el tiempo útil de uso (en horas/días) de la formulación.

25

Tabla 3

Composición (en % en peso)	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Mezcla de resina del ejemplo 3	99	99	99	99				
Mezcla de resina del ejemplo 4					99	99	99	99
Sílice ahumada	1	1	1	1	1	1	1	1
Carga de Al ₂ (OH) ₃		40		40		40		40
Peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Perbenzoato de terc-butilo	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Octoato de cobalto (solución al 1 %)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,6-di-terc-butil-p-cresol (solución al 10 % en etanol)			0,1	0,1			0,1	0,1
Tiempo de gelificación, 60 °C (minutos)	8,0				9,9		17,2	
Tiempo máximo, 60 °C (minutos)	17,4				25,2		36,4	
Exotermia (°C)	156				139		112	
Tiempo útil de uso, 23 °C (horas)	8	< 2	< 12	< 16	48	60	192	> 200

30 Estos ejemplos demuestran claramente que usando la resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico se puede prolongar espectacularmente el tiempo útil de uso. Comparando los ejemplos 9-10 con los ejemplos 13-14 se muestra adicionalmente que añadiendo inhibidor a una mezcla de resina que contiene resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico se produce un importante incremento del tiempo útil de uso, mientras que al añadir inhibidor a una mezcla de resina que no contiene resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico no se produce dicho importante incremento del tiempo útil de uso.

35

Ejemplo 15

Propiedades mecánicas de los sistemas de resina curada con UV

40 De los laminados (espesor total 4,7 mm) que contienen 5 capas de una red fibrosa de fibras de vidrio Vetrotex M123 CSM para simular laminados para revestimiento superpuesto, impregnadas con una mezcla de la mezcla de resina D y fotoiniciadores, las propiedades mecánicas se midieron después del curado usando UVA spot 400G del Dr. Hönle tal como lámpara de UV que tiene una potencia de 900 mW/cm² (potencia determinada a una distancia de 20 cm de UVA spot). Las propiedades mecánicas se indican en la tabla 4. Los laminados se produjeron del siguiente modo: Después de eliminar el aire de la mezcla por medio de vacío, las mantas de vidrio de Vetrotex M123 CSM se impregnaron por medio de un depósito manual y se cubrieron con papel de aluminio. La lámpara de UV se preinició antes de que tuviera lugar el curado real y el laminado se colocó en una placa de enfriamiento.

45

Tabla 4

		Ejemplo 15
Composición (en % en peso)		Laminado C
Mezcla de resina D		99
Sílice ahumada		1
Lucirin TPO (fotoiniciador de BASF)		0,23
Irgacure 651 (fotoiniciador de Ciba)		0,07
Manta de vidrio Vetrotex M123 CSM		33
Resistencia a la flexión [MPa]	ISO 178	190 ± 5
Módulo E [MPa]	ISO 178	7760 ± 400

Tabla 3

5

Composición (en % en peso)	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Mezcla de resina del ejemplo 3	99	99	99	99				
Mezcla de resina del ejemplo 4					99	99	99	99
Sílice ahumada	1	1	1	1	1	1	1	1
Carga de Al ₂ (OH) ₃		40		40		40		40
Peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Perbenzoato de terc-butilo	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Octoato de cobalto (solución al 1 %)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,6-di-terc-butil-p-cresol (solución al 10 % en etanol)			0,1	0,1			0,1	0,1
Tiempo de gelificación, 60 °C (minutos)	8,0				9,9		17,2	
Tiempo máximo, 60 °C (minutos)	17,4				25,2		36,4	
Exotermia (°C)	156				139		112	
Tiempo útil de uso, 23 °C (horas)	8	<2	< 12	< 16	48	60	192	> 200

Estos ejemplos demuestran claramente que usando la resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico se puede prolongar espectacularmente el tiempo útil de uso. Comparando los ejemplos 9–10 con los ejemplos 13–14 se muestra adicionalmente que añadiendo inhibidor a una mezcla de resina que contiene resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico se produce un importante incremento del tiempo útil de uso, mientras que al añadir inhibidor a una mezcla de resina que no contiene resina de éster de vinilo modificada con ácido maleico no se produce dicho importante incremento del tiempo útil de uso.

Ejemplo 15

15

Propiedades mecánicas de los sistemas de resina curada con UV

De los laminados (espesor total 4,7 mm) que contienen 5 capas de una red fibrosa de fibras de vidrio Vetrotex M123 CSM para simular laminados para revestimiento superpuesto, impregnadas con una mezcla de la mezcla de resina D y fotoiniciadores, las propiedades mecánicas se midieron después del curado usando UVA spot 400G del Dr. Hönle tal como lámpara de UV que tiene una potencia de 900 mW/cm² (potencia determinada a una distancia de 20 cm de UVA spot). Las propiedades mecánicas se indican en la tabla 4. Los laminados se produjeron del siguiente modo: después de eliminar el aire de la mezcla por medio de vacío, las mantas de vidrio de Vetrotex M123 CSM se impregnaron por medio de un depósito manual y se cubrieron con papel de aluminio. La lámpara de UV se preinició antes de que tuviera lugar el curado real y el laminado se colocó en una placa de enfriamiento.

25

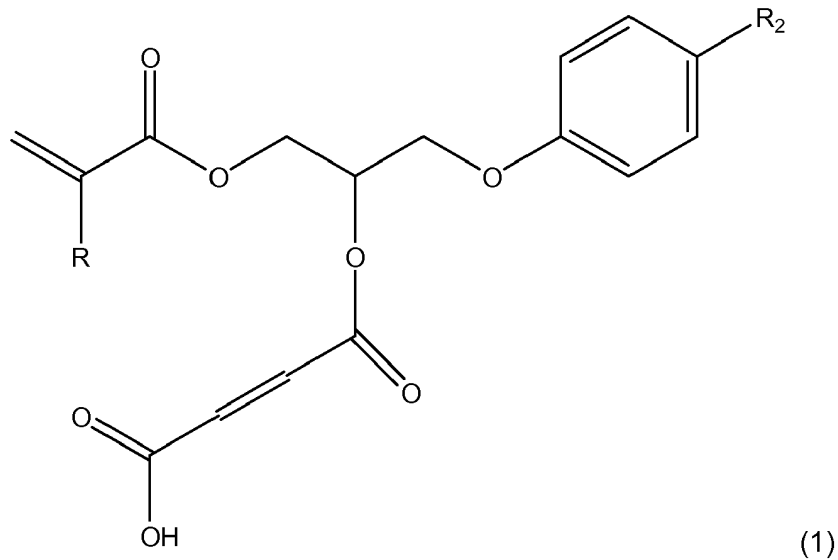
Tabla 4

		Ejemplo 15
Composición (en % en peso)		Laminado C
Mezcla de resina D		99
Sílice ahumada		1
Lucirin TPO (fotoiniciador de BASF)		0,23
Irgacure 651 (fotoiniciador de Ciba)		0,07
Manta de vidrio Vetrotex M123 CSM		33
Resistencia a la flexión [MPa]	ISO 178	190 ± 5
Módulo E [MPa]	ISO 178	7760 ± 400

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina estructural curable radicalmente adecuada para revestimiento superpuesto que contiene
- 5 a. 30 – 70 % en peso de resina, **caracterizada por** (i) un peso molecular M_n entre 500 y 3.000 y (ii) un índice de acidez entre 0 y 30 mg de KO/g de resina, y en la que al menos el 80 % de la cantidad total de resina es resina de éster de vinilo,
 b. 30 – 70 % en peso de al menos un diluyente reactivo, **caracterizado porque** al menos el 25 % del diluyente reactivo es un diluyente bifuncional que tiene un peso molecular M_n entre 200 y 500 y el diluyente monofuncional
 10 opcional que tiene un peso molecular M_n entre 100 y 200,
 c. 0,00001 – 5 % en peso del iniciador,
 d. 0,00001 – 5 % en peso del inhibidor
- además **caracterizada porque** el peso molecular promedio por insaturación reactiva (PIR) de los componentes (a) y
 15 (b) es igual o superior a 190 dalton y porque la cantidad de estireno en la composición de resina es inferior a 5 % en peso (calculado como % en peso del peso total de los componentes (a), (b), (c) y (d)).
2. Composición de resina estructural, según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la composición de resina que tiene una viscosidad entre 300 y 1.000 mPa.s (medida de acuerdo con la norma ISO 3219 a 23 °C).
- 20 3. Composición de resina estructural, según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** al menos el 40 % del o los diluyentes reactivos es un diluyente bifuncional que tiene un peso molecular M_n entre 200 y 500.
4. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el
 25 diluyente bifuncional tiene un peso molecular M_n entre 200 y 400.
5. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el diluyente bifuncional se selecciona entre di(met)acrilato de 1,4–butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de trietilenglicol y/o di(met)acrilato de tripropilenglicol.
- 30 6. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el diluyente monofuncional se selecciona entre viniltolueno, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo.
- 35 7. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el peso molecular de la resina se encuentra entre 500 y 1.500.
8. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la resina es una resina de éster de vinilo o una mezcla de resinas de éster de vinilo.
- 40 9. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la resina es una resina epoxi de éster de vinilo.
10. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la
 45 composición de resina contiene menos de 2 % en peso de estireno, preferentemente la composición de resina carece esencialmente de estireno.
11. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el
 50 iniciador es un fotoiniciador o un iniciador térmico.
12. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la
 composición de resina contiene adicionalmente un compuesto de monomaleato y/o monofumarato.
13. Composición de resina estructural, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** al
 55 menos una parte de la resina de éster de vinilo se ha modificado con anhídrido maleico y/o ácido fumárico, preferentemente una parte de la resina de éster de vinilo se ha modificado con anhídrido maleico.

14. Composición de resina estructural, según la reivindicación 13, **caracterizada porque** el éster de vinilo modificado es un éster de vinilo con la estructura siguiente



5 en la que R = H o metilo y R₂ = alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido, parte de un resto oligomérico o polimérico (>C₂₀), que puede estar sustituido opcionalmente.

10 15. Composición de resina estructural, según la reivindicación 14, **caracterizada porque** R₂ es un resto oligomérico o polimérico derivado de una resina epoxi o poliepóxido.

15 16. Uso de una composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en un objeto flexible con forma tubular para su uso en revestimiento superpuesto, **caracterizado porque** el objeto flexible con forma tubular contiene un material de soporte o de refuerzo que se ha impregnado con la composición de resina y que al menos una de sus superficies está provista de una capa de barrera que es impermeable a la composición de resina.

17. Revestimientos superpuestos curados obtenidos mediante curado de una composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.