

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 032**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 37/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/78</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)
<b>C09D 175/12</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/38</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2004 PCT/EP2004/010416**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2005 WO05030893**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2004 E 04765315 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 1664223**

54 Título: **Composición de dos componentes para la fabricación de gelcoats de poliuretano flexibles**

30 Prioridad:

**23.09.2003 DE 10344379**

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

**27.12.2016**

73 Titular/es:

**MANKIEWICZ GEBR. & CO. (GMBH & CO. KG)  
(100.0%)  
Georg-Wilhelm-Strasse 189  
D-21107 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**WEHNER, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 595 032 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 dos componentes para la fabricación de gelcoats de poliuretano flexibles.

5 La presente invención se refiere a la utilización de una composición de dos componentes, la cual comprende un componente de polioliol y un componente de poliisocianato, para la fabricación de gelcoats de poliuretano flexibles para materiales compuestos de resina epoxi y de resina de viniléster. La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación para el material compuesto y al material compuesto.

10 Las superficies de materiales compuestos (por ejemplo materiales compuestos realizados a partir de tejido o velo de fibra de vidrio y resina epoxi/resina de viniléster) son frecuentemente poco atractivos y además no son resistentes a la luz ni a la intemperie. Por lo tanto, deben proveerse de un revestimiento superficial. Antes del revestimiento superficial de materiales compuestos de resina epoxi/resina de viniléster debe amolarse y emplastecerse, dado que en el revestimiento superficial directo del material compuesto se produce la orientación de fibras. Una alternativa a  
15 ello es la utilización de un gelcoat.

Un gelcoat es un sistema de resina, el cual se puede aplicar sobre piezas preformadas en forma constructiva compuesta para la fabricación de superficies lisas de componentes y que, al mismo tiempo, da una superficie atractiva y dado el caso resistente a la luz y a la intemperie. En el procedimiento "In-Mold" el sistema de resina  
20 gelcoat debe ser introducido, tras la mezcla de sus componentes de reacción, durante el tiempo de procesamiento (tiempo de fundición) como primera capa en un molde. La capa que se obtiene tras la gelificación es suficientemente resistente mecánicamente para no resultar dañada durante la aplicación de la resina sintética (por ejemplo, de una resina epoxi o una resina de viniléster) y, en su caso, de un velo inorgánico u orgánico o un tejido (por ejemplo, un tejido de fibra de vidrio o velo de fibra de vidrio). Es válido lo correspondiente en procedimientos de inyección y en  
25 caso de aplicación de laminados en húmedo así como durante la aplicación de productos preimpregnados.

Con el fin de garantizar una adherencia suficiente entre la (i) resina sintética (resina epoxi y/o resina de viniléster) y el (ii) gelcoat el revestimiento con resina sintética debe tener lugar durante el tiempo de laminado del sistema de resina gelcoat. A continuación, la resina sintética y el sistema de resina gelcoat se endurecen por completo.  
30

En la descripción de la invención son válidas las siguientes determinaciones de conceptos:

- El tiempo de laminado es el intervalo de tiempo que se inicia con el instante del tiempo libre de pegado de la película de gelcoat aplicada en el molde, en el cual la película de gelcoat debe ser sobrelaminada, para  
35 asegurar además una adherencia suficiente entre el gelcoat y el laminado.
- El tiempo de fundición es el intervalo de tiempo que se inicia con la mezcla de ambos componentes de reacción hasta la gelificación de la mezcla de reacción. Tras la finalización del tiempo de fundición la mezcla de reacción ya no se puede procesar.  
40
- El tiempo libre de pegado es el intervalo de tiempo que se inicia con la aplicación de la mezcla de reacción homogénea mezclada sobre la superficie del molde hasta que se alcanza la libertad de pegado de la película aplicada.
- Por tiempo de gelificación se entiende el tiempo hasta la gelificación de la mezcla de reacción descrito en E-DIN VDE 0291-2 (VDE 0291-Parte 2): 1997-06, en el punto 9.2.1.  
45

Como sistemas de resina gelcoat se utilizan, por ejemplo, formulaciones a base de resinas que se endurecen radicalmente como por ejemplo poliésteres insaturados (UP), vinilésteres (VE) u oligómeros con terminación con acrilato. Estos sistemas de resina son seguros durante el procesamiento, durante la utilización en relación con resinas sintéticas UP (materiales compuestos UP) y presentan una buena adherencia con un gran número de resinas sintéticas (adherencia de material compuesto) dado que, debido a las reacciones de endurecimiento inhibidas por el oxígeno del aire en la superficie de gelcoat situada en el interior, un endurecimiento de la superficie límite tiene lugar después de la aplicación de la resina sintética. Muchos gelcoats comerciales sobre la base de UP no presentan, sin embargo, una resistencia superficial suficiente y tienden a marcar con tiza y a la formación de fisuras capilares. Otras desventajas de los gelcoats a base de UP son las inevitables emisiones de monómeros, una contracción frecuentemente muy fuerte durante el endurecimiento, que conduce a tensiones en la superficie límite material compuesto/gelcoat - y con ello a una peor resistencia de la superficie límite - así como la adherencia, usualmente mala, con respecto a materiales compuestos a base de resina epoxi (resina EP) o resina de viniléster (resina VE).  
50  
55  
60

Para la utilización en relación con materiales compuestos EP se pueden utilizar, por ejemplo, gelcoats EP (por ejemplo de la empresa SP-Systems). Los gelcoats EP presentan, en comparación con gelcoats UP, una adherencia mucho mejor con respecto a los materiales compuestos EP. Los gelcoats EP no contienen tampoco monómeros volátiles y provocan por ello menos prevenciones desde el punto de la higiene en el trabajo que los gelcoats UP que contienen generalmente estireno. Las desventajas de gelcoats EP son, no obstante,  
65

- una tolerancia reducida frente a imprecisiones en la relación de mezcla; esta puede conducir, entre otras cosas, en gelcoat endurecido, a decoloraciones y a una resistencia mecánica significativamente reducida,
- una reacción de endurecimiento intensamente exotérmica, que permite solo volúmenes de preparación pequeños,
- una reacción de endurecimiento que discurre de forma muy súbita,
- una insuficiente resistencia a la intemperie,
- una resistencia al amarilleo térmico muy mala,
- una temperatura de transición vítrea la mayor parte de las veces alta (70 °C, gelcoat de SP-Systems) y con ello una fragilidad del material a temperaturas de utilización muy inferiores a la temperatura de transición vítrea, así como
- el alto precio de resinas EP resistentes en alguna medida al amarilleo.

Fundamentalmente hay que dar preferencia, por ello, para aplicaciones en las que es necesaria una resistencia a la luz y a la intemperie elevada, a recubrimientos de superficie a base de poliuretanos alifáticos. Durante la formulación de gelcoats PU hay que tener en cuenta, sin embargo, que las mezclas convencionales de polioliol y poliisocianato gelifican sólo en reacciones que han avanzado mucho. Entonces está, sin embargo, fuertemente limitada ya la capacidad de reacción y con ello la capacidad de adherencia del gelcoat PU frente a la resina sintética utilizada para el material compuesto (es decir, el tiempo libre de pegado es comparativamente largo, el tiempo de laminado es, por el contrario, comparativamente corto). La utilización de un producto convencional de este tipo sería difícil de realizar, desde el punto de vista de la técnica de procesos, y además no sería fiable con respecto a la adherencia gelcoat/resina sintética.

Los gelcoats PUR alifáticos comerciales (de Relius Coatings o de Bergolin) presentan, por regla general, temperaturas de transición vítrea comparativamente bajas (< 40 °C). Por este motivo son menos frágiles en comparación con gelcoats EP y pueden utilizarse a temperaturas de endurecimiento inferiores a 80 °C y pueden sobrelaminarse con resinas epoxi líquidas. Los productos contienen en general diluyentes reactivos tales como, por ejemplo, policaprolactona, que no reaccionan totalmente en las condiciones de endurecimiento habituales y actúan entonces como plastificantes. Los productos son, por lo tanto, inmediatamente después del desmoldeo muy flexibles (alargamiento a la rotura de aproximadamente el 25%). No obstante, se vuelven frágiles con el transcurso del tiempo, presumiblemente mediante la pérdida de plastificantes, de modo que su alargamiento a la rotura se reduce a aproximadamente la mitad del valor original. En el caso de temperaturas de endurecimiento que sean claramente superiores (> 80 °C) a la T<sub>g</sub> máxima que se puede alcanzar del gelcoat PUR, estos productos presentan, tras desmoldeo, con frecuencia defectos superficiales en forma de rechupes. Esto limita fuertemente el margen de las temperaturas de endurecimiento, en el cual se puede utilizar un producto de este tipo.

El documento US-A-3 765 979 describe un sistema para la formación de piezas moldeadas tubulares con por lo menos un par de regiones tubulares mediante el enrollado de fibras impregnadas con resina alrededor de un núcleo central. A este respecto, el núcleo central se pulveriza con una composición, para proporcionar un recubrimiento de base o gelcoat sobre el núcleo central. El gelcoat puede ser una resina de poliuretano.

El documento WO 87/07287 da a conocer composiciones de pulverización de poliuretano exentas de disolvente y un procedimiento para su aplicación. La composición de dos componentes incluye un componente que contiene isocianato y un componente endurecedor. El componente endurecedor está compuesto por de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 15% en peso de una o varias poliaminas o alcanolaminas, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 20% en peso de uno o varios glicoles con un peso equivalente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 200, entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 80% en peso de uno o varios polioles o poliaminas de alto peso molecular con un peso equivalente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 300 y aproximadamente 2000 y entre el 1 y aproximadamente el 20% en peso de uno o varios aditivos, para adsorber humedad o dióxido de carbono. Las composiciones de recubrimiento del documento WO 87/07287 se aplican sobre metal, madera u hormigón.

El documento DE 198 36 193 A1 da a conocer un procedimiento para aplicar una capa de superficie sobre un cuerpo, en particular capas de superficie para piezas de carrocería de plástico de camiones. El cuerpo del documento DE 198 36 193 A1 posee una pieza central de plástico espumado, por ejemplo poliuretano. Como material de superficie se utiliza preferentemente un plástico, por ejemplo poliuretano.

El documento EP 0 511 570 A1 da a conocer masas de gel, que pueden utilizarse como elementos distribuidores de la presión, por ejemplo como cojines para sillas de ruedas.

Para reducir los tiempos de ciclo de proceso en la fabricación de laminados epoxi, en particular cuando se utiliza un

producto preimpregnado para la construcción del laminado, se utilizan a menudo temperaturas de endurecimiento superiores a 80 °C. Esto es también necesario cuando en el laminado se establecen exigencias altas con respecto a la resistencia a la deformación en caliente.

5 Los gelcoats PUR habituales muestran en su utilización en procesos con temperaturas de endurecimiento >80 °C después del desmoldeo del componente a menudo defectos superficiales en forma de rechupes. Por este motivo, la utilización de gelcoats PUR a temperaturas de endurecimiento > 80 °C es posible únicamente de forma condicionada y exige a menudo un procesamiento posterior complejo para el alisado de la superficie del componente.

10 Como consecuencia de ello, la invención se plantea el problema de proporcionar componentes para un sistema de resina de gelcoat a base de poliuretano que no presenten las desventajas mencionadas. Los componentes para el sistema de resina gelcoat deben

15 - dar un tiempo de laminado comparativamente largo para un tiempo de fundición suficiente para la mezcla y la introducción en el molde y para la formación de película, pero tiempos de gelificación y libres de pegado comparativamente cortos,

20 - deben poder procesarse con facilidad (es decir no requerir aparatos adicionales para una aplicación en caliente y/o aplicación por pulverización),

25 - dar una buena adherencia entre gelcoat y resina sintética (en particular para resinas epoxi, para tiempos de laminado largos),

30 - dar un gelcoat que sea resistente a la luz y a la intemperie y no tienda a la formación de fisuras capilares,

35 - generar una superficie de componente lisa, libre de rechupes también a temperaturas de endurecimiento comprendidas entre 80 °C y 130 °C, y

40 - ser económicos.

Para ello serían especialmente adecuados fundamentalmente gelcoats de poliuretano con una densidad de reticulación elevada. Una densidad de reticulación elevada presupone la utilización de un polioli altamente funcional. La utilización de un polioli altamente funcional está acompañada den tiempo de laminado muy corto. Por este motivo, también era un objetivo de la presente invención proporcionar componentes para un gelcoat de poliuretano flexible los cuales den como resultado, por un lado, un gelcoat con una densidad de reticulación elevada y, por otro lado, hagan posible sin embargo una prolongación del tiempo de laminado.

Este objetivo se logra según la reivindicación 1 mediante la utilización de una composición de dos componentes que comprende

40 A) un componente de polioli que comprende

45 A1) uno o varios polioles de bajo peso molecular con un peso molecular de 160 hasta 600 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de 5 hasta menos de 20 mol de grupos hidroxilo por kg de polioli de bajo peso molecular, encontrándose la proporción de polioli de bajo peso molecular en el componente de polioli, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioli, en el intervalo comprendido entre el 2 y el 60% en peso,

50 A2) uno o varios polioles de alto peso molecular con una funcionalidad media  $\geq 2$ , un peso molecular de más de 600 hasta 8.000 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de menos de 5 mol de grupos hidroxilo por kg de polioli de alto peso molecular, encontrándose la proporción de polioli de alto peso molecular en el componente de polioli, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioli, en el intervalo comprendido entre el 97 y el 30% en peso,

55 A3) una o varias aminas aromáticas resistentes a la luz, encontrándose la proporción de amina aromática resistente a la luz en el componente de polioli, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioli, en el intervalo entre el 0,1 y el 20% en peso y siendo la amina aromática resistente a la luz una 4,4'-metilenbis(2,6-dialquilanilina), y

60 B) un componente de poliisocianato, el cual contiene uno o varios poliisocianatos aromáticos,

para la fabricación de gelcoats de poliuretano flexibles para materiales compuestos de resina sintética, comprendiendo la resina sintética resina epoxi y/o resina de viniléster y que, al hacerla entrar en contacto con gelcoat, no está endurecida o no está completamente endurecida.

65 La invención se basa, entre otras cosas, en que se ha descubierto que las aminas aromáticas resistentes a la luz se

pueden añadir a un componente de polioliol para la fabricación de gelcoats de poliuretano y que la mezcla fabricada a partir del componente de polioliol según la invención y un componente de poliisocianato presenta buenas propiedades de procesamiento durante la fabricación de gelcoats de poliuretano y que, además, resulta un gelcoat especialmente resistente a la luz. Los gelcoats según la invención endurecidos presentan, preferentemente, una dureza Shore D superior a 65 (determinada según DIN EN ISO 868) y un alargamiento a la rotura, a 23 °C, que es preferentemente superior al 3%, de forma más preferida superior al 5%, en particular superior al 10% (determinado según la norma ASTM-D-522) y dan como resultado una adherencia sobresaliente con resinas epoxi y de viniléster en materiales compuestos. Como resinas epoxi y resinas de viniléster son adecuados todos los materiales comerciales. El experto en la materia está en disposición de elegir una resina epoxi o de viniléster adecuada dependiendo de la utilización del material compuesto.

El material compuesto endurecido tiene un poder de adherencia en la superficie límite gelcoat de poliuretano-resina sintética la cual está por encima de la resistencia a la rotura de la resina de laminado, es decir que en la prueba de destrucción por punzón aparece una rotura de cohesión en el laminado de resina sintética o respectivamente la resina sintética.

La resina sintética comprende resina epoxi y/o resina de viniléster, es decir, que se trata de una resina sintética a base de resina epoxi y/o resina de viniléster. En una forma de realización preferida la resina sintética es resina epoxi y/o resina de viniléster, y en una forma de realización especialmente preferida la resina sintética es resina epoxi.

La resina sintética utilizada no está endurecida o no está completamente endurecida durante la fabricación del material compuesto, es decir durante la puesta en contacto con el gelcoat. Preferentemente el gelcoat de poliuretano no está completamente endurecido durante la puesta en contacto con la resina sintética (preferentemente durante la aplicación de la resina sintética). Esto significa que en el gelcoat, durante la puesta en contacto con la resina sintética (preferentemente durante la aplicación de la resina sintética), preferentemente no está cerrada por completo la conversión de grupos isocianato con grupos hidroxilos para dar grupos uretano. En todas las formas de realización se prefieren resinas sintéticas las cuales comprenden tejidos de fibra de vidrio y/o velo de fibra de vidrio o tejidos de fibra de carbono o tejidos no tejidos de fibra de carbono, siendo la resina sintética utilizada de forma especialmente preferida un producto preimpregnado, en especial una producto preimpregnado epoxi con tejido de fibra de vidrio y/o velo de fibra de vidrio o tejidos de fibra de carbono o tejidos no tejidos de fibra de carbono, o una resina de inyección.

Al mismo tiempo se prefiere especialmente la utilización de composiciones de dos componentes en un procedimiento "In-Mold", en el cual el gelcoat de poliuretano está endurecido en parte, pero no por completo, y la resina sintética no está endurecida o no lo está por completo al hacerla entrar en contacto con el gelcoat. En esta utilización la resina sintética está endurecida preferentemente de forma parcial, pero todavía no por completo, y comprende en especial material de refuerzo, como tejido de fibra de vidrio y/o velo de fibra de vidrio o tejidos de fibra de carbono o tejidos no tejidos de fibra de carbono.

En la utilización de la composición de dos componentes en un procedimiento de inyección, después de la introducción y la gelificación (endurecimiento parcial) del gelcoat se introduce material de refuerzo en el molde, la cavidad rellena de material de refuerzo se hermetiza con una lámina y se evacua el espacio vacío dentro del material de refuerzo. A continuación la resina sintética (por ejemplo de 2 componentes) (= resina de inyección) premezclada en el espacio evacuado se embebe y después se endurece totalmente. También en esta forma de realización son preferentes como materiales de refuerzo tejidos de fibra de vidrio y/o velos de fibra de vidrio o tejidos de fibra de carbono o tejidos no tejidos de fibra de carbono.

### **1. Componente de polioliol**

El componente de polioliol utilizado según la invención se caracteriza porque contiene un polioliol con un peso molecular comparativamente bajo y una concentración de grupos hidroxilo  $c_{OH}$  comparativamente alta. El polioliol de bajo peso molecular (o respectivamente en su caso los dos, tres, cuatro, etc., polioliolos de bajo peso molecular) conduce (conducen) a que ya al principio de la reacción del componente de polioliol con un componente de poliisocianato (tras un tiempo de fundición suficiente y un tiempo de gelificación aceptable) se forme una red de malla muy fina, la cual asegura la resistencia mecánica deseada de la capa de gelcoat gelificada.

#### **Polioliol de bajo peso molecular**

Según la invención un "polioliol de bajo peso molecular" está definido como un polioliol con un peso molecular de 160 hasta 600 g/mol (preferentemente de 180 hasta 500 g/mol), de forma más preferida de 200 hasta 450 g/mol y en especial de 200 hasta 400 g/mol) y una concentración de grupos hidroxilo de 5 hasta menos de 20 mol de grupos hidroxilo por kg de polioliol de bajo peso molecular. La concentración de grupos hidroxilo  $c_{OH}$  está, preferentemente, en el intervalo comprendido entre 6 y 15, de forma más preferida entre 9 y 11 mol de grupos hidroxilo por kg de polioliol de bajo peso molecular.

Fundamentalmente son adecuados, según la invención, como polioliolos de bajo peso molecular todos los polioliolos de

cadena rectilínea o ramificada usuales para la fabricación de poliuretanos, por ejemplo polieterpolioles (tales como polioxi-etilenos o polioxi-propilenos), policaprolactonpolioles, poliesterpolioles, acrilatopolioles y/o polioles a base de ácidos grasos diméricos y sus mezclas. Son ejemplos los polioles de bajo peso molecular indicados a continuación:

- 5 - un poliol a base de acrilato con una masa molecular de 184 g/mol, una funcionalidad de aproximadamente 2,3 y un contenido en grupos hidroxilo de 12,5 mol/kg,
- un polieterpoliol con una masa molecular de 181 g/mol, una funcionalidad de 3 y un contenido en grupos hidroxilo de aproximadamente 16,5 mol/kg,
- 10 - un producto de reacción de trimetilolpropano y policaprolactona con una masa molecular de 303 g/mol, una funcionalidad de aproximadamente 3 y un contenido en grupos hidroxilo de aproximadamente 10 mol/kg.

Otros polioles de bajo peso molecular preferidos son (Tabla 1):

15

Tabla 1

	Masa molecular promedio	Concentración de grupos hidroxilo $C_{OH}$ (mol/kg)
Policaprolactonadiol	400	5
Policaprolactonatriol	300	10
Poliesterpoliol	400	5
Poli(óxido de propileno)triol	435	6,9
Poli(óxido de propileno)triol	200	15,6
Poli(óxido de tetrametileno)diol	250	8

20

La proporción de poliol de bajo peso molecular (es decir, la suma de todos los polioles de bajo peso molecular en el componente de poliol) está en el intervalo comprendido entre el 2 y el 60% en peso, preferentemente entre el 5 y el 50% en peso, en especial entre el 10 y el 45% en peso como entre el 20 y el 40% en peso, prefiriéndose de manera particular una proporción del 32 hasta el 38% en peso, con respecto a la masa total de componentes A1, A2 y A3 del componente de poliol.

#### 25 Poliol de alto peso molecular

El poliol de alto peso molecular contenido en el componente de poliol utilizado preferentemente según la invención puede ser fundamentalmente cualquier poliol usual para la fabricación de poliuretano, por ejemplo poliesterpoliol, polieterpoliol, policarbonatopoliol, poli-acrilatopoliol, poliol a base de materias primas químicamente grasas tales como, por ejemplo, ácidos grasos diméricos o un aceite natural tal como, por ejemplo, aceite de ricino. Los polioles deben tener una funcionalidad media  $\geq 2$  y una concentración de grupos hidroxilo inferior a 5, preferentemente de 1 a 4,99, de forma más preferida de 2 a 4, en particular de 2,5 a 3,8 mol de grupos hidroxilo por kg.

Al mismo tiempo los componentes A1 y A2 comprenden todos los polioles contenidos en el componente de poliol utilizado según la invención, es decir un poliol, que no es un poliol de bajo peso molecular según la definición mencionada anteriormente, pasa en general para los propósitos de la presente descripción como un poliol de alto peso molecular. Los polioles de alto peso molecular presentan un peso molecular de más de 600 hasta 8000, preferentemente de más de 600 hasta 6000, en especial de más de 600 hasta 4000 g/mol de poliol de alto peso molecular.

En el documento mencionado DE-T-69011540 se describen por ejemplo polioles del alto peso molecular adecuados. Son polioles de alto peso molecular preferidos polieterpolioles (compuestos de polialcoxileno), que se forman mediante poliadición de óxido de propileno y/o de óxido de etileno sobre iniciadores de bajo peso molecular con grupos OH y una funcionalidad de 2 hasta 8.

Otros polioles de alto peso molecular típicos son los poliesterpolioles que representan productos de condensación de éster de ácidos dicarboxílicos con polialcoholes de bajo peso molecular y tienen una funcionalidad de 2 hasta 4, o policaprolactonas iniciadas con diol, triol o tetrol, prefiriéndose los poliesterpolioles de alto peso molecular que presentan una concentración de grupos hidroxilo en el intervalo comprendido entre 6 y 15 mol/kg de poliesterpoliol de alto peso molecular, preferentemente de 8 hasta 12 mol de grupos hidroxilo por kg. El poliol de alto peso molecular (o respectivamente los dado el caso dos, tres, cuatro, etc., polioles de alto peso molecular) del componente de poliol aseguran que se disponga de un tiempo de laminado lo suficientemente largo. Esto es importante para lograr una buena adherencia a la resina sintética del material compuesto.

55 Son polioles de alto peso molecular especialmente preferidos:

- un poliol a base de acrilato con una masa molecular de 606 g/mol, una funcionalidad de aproximadamente 2,3 y un contenido en grupos hidroxilo de 3,8 mol/kg,

- un polieterpoliol con una masa molecular de 803 g/mol, una funcionalidad de aproximadamente 3 y un contenido en grupos hidroxilo de aproximadamente 2,5 mol/kg,

- 5 - un producto de reacción de trimetilolpropano y policaprolactona con una masa molecular de 909 g/mol, una funcionalidad de aproximadamente 3 y un contenido en grupos hidroxilo de aproximadamente 3,3 mol/kg.

La proporción de polioliol de alto peso molecular (es decir la suma de todos los polioliolos de alto peso molecular) en el componente de polioliol está en el intervalo comprendido entre el 80 y el 5% en peso, preferentemente entre el 60 y el 5% en peso, de manera más preferida entre el 80 y el 10% en peso y en especial entre el 25 y el 10% en peso, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol. En una forma de realización preferida el componente de polioliol está libre de ácidos dicarbónicos aromáticos.

15 Amina aromática resistente a la luz con poca reactividad frente a los isocianatos

Las aminas aromáticas resistentes a la luz adecuadas se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos US-A-4.950.792, US-A-6.013.692, US-A-5.026.815, US-A-6.046.297 y US-A-5.962.617.

20 Las aminas aromáticas resistentes a la luz preferidas se caracterizan porque, disueltas en tolueno (20% en peso de amina en tolueno), y a 23 °C mezcladas con una cantidad equimolar de un isocianato HDI oligomérico (hexametilendiisocianato) con un contenido en NCO de aproximadamente 5,2 mol/kg y una viscosidad en el intervalo comprendido entre 2750 y 4250 mPas, disueltas en tolueno (80% en peso de isocianato en tolueno), dan un tiempo de gelificación de más de 30 segundos, preferentemente de más de 3 minutos, de forma preferida de más de 5 minutos y en especial de más de 20 minutos.

25 Una amina aromática resistente a la luz particularmente preferida se caracteriza por que disuelta en tolueno (25% en peso de amina en tolueno) y a 23 °C mezclada con una cantidad equimolar de un isocianato HDI oligomérico con un contenido de NCO de aproximadamente 5,2 mol/kg y una viscosidad en el intervalo comprendido entre 2750 y 4250 mPas proporciona una mezcla, proporcionando la mezcla, cuando se aplica sobre unas placas de ensayo blancas inertes y endurecida en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 80 °C y después durante 60 minutos a 120 °C, un recubrimiento con un espesor de capa seca de aproximadamente 20 µm, mostrando el recubrimiento después de una exposición a la intemperie artificial de 300 horas según la norma ASTM-G-53 (4 horas de UVB 313, 4 horas de condensación) una alteración del tono de color delta de E (medida según la norma DIN 5033 parte 4 y valorada según la norma DIN 6174) de como máximo 50, preferentemente de como máximo 45, especialmente de como máximo 40, tal como, como máximo, 30.

35 Las aminas aromáticas resistentes a la luz utilizadas preferentemente según la invención son 4,4'-metilénbis(2,6-dialquilanilinas), preferentemente las metilénbisaniilinas no mutagénicas descritas en el documento US-A-4.950.792. Especialmente adecuadas son las 4,4'-metilénbis(3-R<sup>1</sup>-2-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-anilinas) listadas en la Tabla 2 siguiente.

40 Tabla 2

4,4'-metilénbis(3-R<sup>1</sup>-2-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-anilinas)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
Lonzacure M-DMA	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-MEA	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-DEA	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Lonzacure M-MIPA	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-DIPA	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Lonzacure M-CDEA	C1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

45 La amina aromática resistente a la luz especialmente preferida según la invención es 4,4'-metilénbis(3-cloro-2,6-dietilanilina), Lonzacure M-CDEA.

50 La proporción de amina aromática resistente a la luz en el componente de polioliol (es decir la suma de todas las aminas aromáticas resistentes a la luz en el componente de polioliol) está en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 20% en peso, preferentemente entre el 0,3 y el 10% en peso, de forma más preferida entre el 0,5 y el 5% en peso y en especial del 1 hasta el 3% en peso, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol.

55 A este respecto se prefieren composiciones de dos componentes que no contengan una amina aromática ni en el componente de polioliol ni en el componente de poliisocianato que no sea resistente a la luz.

Catalizadores

5 Aceleran la reacción de polimerización entre componentes de polioliol y componentes de poliisocianato. Fundamentalmente se pueden utilizar en el componente de polioliol todos los catalizadores conocidos para utilización en poliuretanos, preferentemente los catalizadores de plomo, bismuto y cinc dados a conocer en el documento DE-T-690 11 540, además también el catalizador de amina muy básico 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano así como compuestos de zirconio.

10 Un catalizador según la invención especialmente preferido para utilización en un componente de polioliol es dibutil-laurato de estaño (DBTL).

15 Un componente de polioliol utilizado según la invención puede contener hasta un 1% en peso, preferentemente un 0,05 hasta un 0,5% en peso, en especial aproximadamente un 0,3% en peso de catalizador, por ejemplo un 0,3% en peso con respecto a la masa total de componentes de polioliol.

Sustancias de relleno

20 El componente de polioliol según la invención contiene, preferentemente, cantidades mayores de una o varias sustancias de relleno, estando incluidos para los propósitos de la presente descripción "pigmentos" en la definición del concepto de "sustancia de relleno". Son sustancias de relleno preferidas los polvos de talco, la dolomita, el CaCO<sub>3</sub> precipitado, BaSO<sub>4</sub>, harina de cuarzo, tierra de sílice, dióxido de titanio, tamices moleculares y caolín (preferentemente calcinado). El contenido de un componente de polioliol en sustancia de relleno está, preferentemente, en el intervalo comprendido entre el 10 y el 80%, de forma más preferida entre el 20 y el 70% en peso, en especial entre el 35 y el 55% en peso así como del 40 hasta el 50% en peso, con respecto a la masa total delo componente de polioliol. Al mismo tiempo se prefieren mezclas de sustancias de relleno, por ejemplo mezclas de dos, tres o cuatro sustancias de relleno.

30 Además, en el componente de polioliol pueden estar contenidas fibras de vidrio molidas, por ejemplo fibras de vidrio molidas con una longitud de menos de 500 µm. Estas fibras de vidrio impiden el desgarre progresivo de una eventual fisura.

2. Componente de poliisocianato

35 Preferentemente los poliisocianatos utilizados en el componente de poliisocianato son isocianatos alifáticos, por ejemplo los biuret-isocianatos dados a conocer en el documento DE-T-69011540 en las páginas 5 y 6. Todos los isocianatos mencionados allí son adecuados.

40 A este respecto, se prefiere la utilización de dichos isocianatos alifáticos tales como 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato (H<sub>12</sub>MDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato (CHDI), bis(isocianatometil)ciclohexano (H<sub>6</sub>XDI, DDI) y tetrametilxililendiisocianato (TMXDI). Remítase, además, a "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC-Press, Boca Raton, 1999.

45 Los ácidos silícicos que se pueden utilizar como sustancia de relleno en el componente de poliisocianato son, en especial, ácidos silícicos pirogénicos silanizados. Mediante la forma preferida del componente de poliisocianato en el ácido silícico (un agente tixotrópico) se asegura que el componente de polioliol y el componente de poliisocianato, como consecuencia de viscosidades similares de los componentes, se puedan mezclar bien y, además, la mezcla de los componentes en una superficie vertical no se escurra hasta un grosor de capa húmeda de 1 mm. La cantidad está, preferentemente, en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 5% en peso, de forma más preferida entre el 0,5 y el 3% en peso, en especial entre el 1 y el 2% en peso, con respecto a la masa total del componente de poliisocianato.

Catalizadores

55 Los catalizadores que se pueden añadir al componente de polioliol pueden estar contenidos también en el componente de poliisocianato o, en lugar del componente de polioliol, en el componente de poliisocianato, en las concentraciones mencionadas, prefiriéndose en el componente de poliisocianato compuesto de zirconio como catalizadores.

3. Aditivos (ver el manual: "Lackadditive", Johan H. Bielemann, Weinheim, Wiley-VCH, 1998).

60 Además los componentes de polioliol o los componentes de poliisocianato o ambos componentes, además de uno o varios aditivos elegidos de los medios antiespumantes, medios dispersantes y medios de aireación.

Medios antiespumantes

65 Pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 2,0% en peso, preferentemente hasta el 1,0% en peso, con respecto a la masa total del componente en el que son utilizados.



Medios de aireación

- 5 Pueden estar contenidos en una cantidad de hasta el 2,0% en peso, preferentemente de hasta el 1,0% en peso, referida a una cantidad total del componente en el que son utilizados. Muchos medios desespumantes actúan de manera simultánea como medios de aireación.

Medios dispersantes

- 10 Pueden estar contenidos en una cantidad de hasta el 2,0% en peso, preferentemente de hasta el 1,0% en peso, con respecto a la masa total del componente al que se le añade.

15 Durante la mezcla del componente de polioliol se alimentan típicamente los polioliolos con aditivos en un Vakuüm-Disolver. Las sustancias de relleno y pigmentos son dispersadas entonces en vacío en los polioliolos. Para la mezcla del componente de poliisocianato se alimenta típicamente el poliisocianato y se mezcla con los aditivos correspondientes. A continuación se dispersan en el vacío el material de relleno y el agente tixotrópico.

20 Las cantidades relativas del componente de polioliol y del componente de poliisocianato (en particular en la composición de dos componentes según la invención) se eligen de tal manera que reaccionan grupos hidroxilo y grupos isocianato en relaciones molares en cada caso deseadas. La relación molar de los grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato (OH : NCO) está, usualmente, en el rango de 1 : 3 hasta 3 : 1, preferentemente 1 : 2 hasta 2 : 1, de forma aún más preferida 1 : 1,5 hasta 1,5 : 1. Según una forma de realización especialmente preferida la relación OH : NCO está próxima a una relación molar estequiométrica de 1 : 1, es decir en el rango de 1 : 1,2 hasta 1,2 : 1, preferentemente de 1 : 1,1 hasta 1,1 : 1, y de manera especialmente preferida se elige una transformación equimolar, es decir que las cantidades relativas de componente de polioliol y de componente de poliisocianato se eligen de tal manera que la relación molar de los grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato es, aproximadamente, de 1 : 1.

30 La gelificación de la mezcla de dos componente tiene lugar o bien a temperatura ambiente o, cuando se desea una gelificación acelerada, a una temperatura aumentada. Por ejemplo, se puede gelificar a una temperatura de 40 °C, 60 °C o también 80 °C. En la mezcla, especialmente preferida, de los dos componentes de la composición de dos componentes según la invención no es sin embargo forzosamente necesario un aumento de la temperatura para la aceleración de la gelificación.

35 La resina sintética comprende, preferentemente, uno o varios materiales de refuerzo como, por ejemplo, tejidos, tejidos no tejidos, velos o preformas fabricadas mediante tejido o cosido, pespunteado o pegado de tejidos, tejidos no tejidos o velos. Estas pueden estar hechas de fibras de vidrio, carbono, aramida o poliésteres o de todas otras fibras sintéticas termoplásticas. Como materiales de refuerzo se prefieren tejidos de fibra de vidrio y/o velos de fibra de vidrio o tejidos de fibra de carbono o tejidos no tejidos de fibra de carbono.

40 Cuando se ha concluido la formación de un gel suficientemente estable mecánicamente se aplica, durante el tiempo de laminado, resina sintética, por ejemplo resina epoxi, y, en caso deseado, tejido de fibra de carbono o velo de fibra de carbono sobre el gelcoat. Mediante componentes de polioliol según la invención y composiciones de dos componentes según la invención se consigue que el tiempo de laminado, del que se dispone para la inflamación esté en el margen de aproximadamente 20 minutos y 72 horas, sea típicamente de aproximadamente 48 horas. El proceso de inflamación sobre gelcoat se diferencia de los procesos de laminado los cuales se utilizan sin utilización del gelcoat y que están descritos, por ejemplo, en "Faserverbundbauweisen" de M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Springer, Berlín, Heidelberg, Nueva Cork, 1996. El endurecimiento del gelcoat tiene lugar, usualmente, a una temperatura aumentada.

50 En otra forma de realización, la invención se refiere según la reivindicación 14 a un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos de resina sintética con gelcoats de poliuretano flexibles, que presenta

55 (i) el mezclado de una composición de dos componentes, que comprende

A) un componente de polioliol, que comprende

60 A1) uno o varios polioliolos de bajo peso molecular con un peso molecular de 160 hasta 600 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de 5 hasta menos de 20 mol de grupos hidroxilo por kg de polioliol de bajo peso molecular, encontrándose la proporción de polioliol de bajo peso molecular en el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, en el intervalo comprendido entre el 2 y el 60% en peso,

65 A2) uno o varios polioliolos de alto peso molecular con una funcionalidad media  $\geq 2$ , un peso molecular de más de 600 a 8.000 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de menos de 5 mol de grupos hidroxilo por kg de polioliol de alto peso molecular, encontrándose la proporción de polioliol de alto peso molecular en

el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, en el intervalo comprendido entre el 97 y el 30% en peso,

5 A3) una o varias aminas aromáticas resistentes a la luz, encontrándose la proporción de amina aromática resistente a la luz en el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 20% en peso y siendo la amina aromática resistente a la luz una 4,4'-metileno-bis(2,6-dialquilanilina), y

10 B) un componente de poliisocianato que contiene uno o varios poliisocianatos y por lo menos un endurecimiento parcial (y preferentemente solo parcial) de la mezcla y

15 (ii) la puesta en contacto de la mezcla con resina sintética, comprendiendo la resina sintética resina epoxi y/o resina de viniléster y que al hacerla entrar en contacto con el gelcoat, no está endurecida o no lo está completamente.

La invención se refiere además a un material compuesto de resina sintética con gelcoat de poliuretano flexible, el cual se puede obtener de acuerdo con el procedimiento mencionado. Un material compuesto especialmente preferido es una pala de turbina eólica, es decir una pala de rotor para instalaciones eólicas, o una parte de ella.

20 La composición de dos componentes utilizada según la invención ofrece las ventajas siguientes:

- Es un sistema de únicamente dos componentes y por ello fácil de procesar.
- El tiempo de fundición es de únicamente 10 a 15 minutos.
- 25 - La mezcla de componente de polioliol y componente de poliisocianato está, durante entre 20 y 70 minutos, libre de pegado, también para 0,5 mm de grosor de capa y a temperatura ambiente. Para ello no es necesario calentamiento alguno.
- 30 - El tiempo de laminado es, a temperatura ambiente, de más de 72 horas, con ello se dan condiciones previas muy buenas para la adherencia de laminados de resina epoxi y resina de viniléster.
- La mezcla de los dos componentes es segura contra escurrimiento hasta 1 mm de grosor de capa húmeda en una superficie vertical.
- 35 - Como consecuencia de la viscosidad, ajustada preferentemente con ácido silícico, del componente poliisocianato se da también una buena miscibilidad de los dos componentes.
- 40 - Los compuestos utilizados durante la fabricación de los dos componentes se pueden manejar bien desde el punto de vista de la higiene en el trabajo y están libres de emisiones durante el procesamiento.
- Los dos componentes dan como resultado un gelcoat transparente y pueden ser pigmentados de forma discrecional.
- 45 - Los componentes mezclados se pueden utilizar también como pasta para emplastecer o como revestimiento, que no tiene que ser aplicada mediante el procedimiento In-Mould.
- La mezcla de los componentes es autonivelante.
- 50 - Un endurecimiento completo de la mezcla de los dos componentes se puede conseguir ya a temperaturas de 50 a 160 °C dentro del plazo de 30 minutos hasta 2 horas.

El gelcoat fabricado según la invención posee las siguientes propiedades ventajosas:

- 55 - Una buena resistencia a la intemperie
- Un tiempo de laminado largo en caso de duración de la gelificación y tiempo libre de pegado cortos.
- 60 - Tras el desmoldeo se obtienen superficies de componente lisas sin defectos superficiales a pesar de que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  es comparativamente baja con aprox. 40 °C.
- Elevada resistencia a la hidrólisis.
- Elevada resistencia a los productos químicos.
- 65 - Elevada resistencia a la abrasión con simultáneamente una flexibilidad elevada ( $T_G \approx 40$  °C y dureza Shore

D = 74).

- Buena aptitud para ser amolado. Un tratamiento posterior del gelcoats no es en principio necesario. Si se componen, sin embargo, componentes grandes a partir de varias piezas individuales es necesario obturar los cantos de choque mediante masas de para emplastecer. El emplasto sobrante es amolado por regla general. Con el fin de obtener transiciones lisas es necesario que el gelcoat se puede amolar bien. Lo mismo es válido cuando los trabajos de reparación son necesarios en una superficie mecánicamente dañada.
- El gelcoat tiene, claramente, unos costes más favorables que por ejemplo los gelcoats PUR alifáticos e incluso más económico que los gelcoats EP flexibilizados.
- Está esencialmente exento de diluyentes reactivos y de plastificantes.

La invención se explica mediante los ejemplos siguientes.

### **Ejemplos**

A continuación se describen los métodos de análisis utilizados:

#### Método de análisis 1:

##### Reactividad suficientemente pequeña de aminas preferidas

Para la determinación del tiempo de gelificación la amina aromática resistente a la luz se mezcla, disuelta en tolueno (20% en peso de amina en tolueno), a 23 °C con una cantidad equimolar de un isocianato HDI oligomérico con un contenido en NCO de aproximadamente 21,8% y una viscosidad del isocianato sin disolvente de 2750 hasta 4250 mPas, disuelto en tolueno (80% en peso de isocianato en tolueno, por ejemplo Desmodur N3300, Bayer AG). Para la determinación del tiempo de gelificación sirve un Geltime-Meter-Sunshine de la empresa Sunshine Scientific Instruments.

#### Método de análisis 2:

##### Resistencia a la intemperie de una amino aromática resistente a la luz preferida

Para ello se mezcló la amina aromática resistente a la luz disuelta en tolueno (25% en peso de amina en tolueno) a 23 °C con una cantidad equimolar de un isocianato HDI oligomérico con un contenido de NCO de aproximadamente el 21,8% y una viscosidad del isocianato sin disolvente de 2750 hasta 4250 mPas (por ejemplo, Desmodur N3300, Bayer AG) dando una mezcla. La mezcla se aplicó sobre una placa de ensayo blanca inerte y se endureció en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 80 °C y después durante 60 minutos a 120 °C. Esto proporcionó un recubrimiento con un espesor de capa seca de aproximadamente 20 µm. Para analizar la resistencia a la intemperie del recubrimiento se expusieron placas de ensayo neutras recubiertas con el recubrimiento a intemperie artificial según la norma ASTM-G-53 (4 horas de UVB 313, 4 horas de condensación). La alteración del tono de color provocada por la intemperie se midió después de 150 y 300 horas según la norma DIN 5033 parte 4 y se valoró según la norma DIN 6174. Los valores de delta de E obtenidos son una medida de la desviación del tono de color del recubrimiento expuesto a la intemperie y, por lo tanto, de la resistencia a la luz de la amina aromática.

#### Método de análisis 3:

##### Resistencia a la intemperie de un gelcoat según la invención (exposición a la intemperie de gelcoat)

Un componente de polioli que contiene amina aromática resistente a la luz se mezcla con un componente de isocianato y la mezcla se aplica sobre una placa de laminado y se endurece. El gelcoat obtenido se expone a intemperie artificial según la norma ASTM-G-53 (4 horas de UVB 313, 4 horas de condensación). La alteración del tono de color provocada con ello se mide después de 900 horas según la norma DIN 5033 parte 4 y se valora según la norma DIN 6174. Los valores de delta de E obtenidos son una medida de la estabilidad del tono de color del gelcoat en la intemperie. El endurecimiento se realizó a 120 °C (1 h).

#### Método de análisis 4:

##### Resistencia al amarilleo de un gelcoat según la invención en un ensayo a temperatura elevada (amarilleo térmico)

Se fabricaron placas de laminado recubiertas con gelcoat tal como se ha descrito en el método de análisis 3. Las placas se almacenaron durante 96 horas a 120 °C en un horno con ventilación forzada. La alteración del tono de color provocado por el mismo se mide según la norma DIN 5033 parte 4 y se valora según la norma DIN 6174. Los valores de delta de E obtenidos son también una medida de la estabilidad del tono de color del gelcoat.

Método de análisis 5:

Resistencia a la abrasión

5 La resistencia a la abrasión del gelcoat se analizó según la norma ASTM-D-4060, Taber-Abraser, rodillo CS 10, peso de carga 1000 g, después de 500 o respectivamente 1000 rondas. La abrasión se determinó gravimétricamente.

Los valores de la abrasión preferidos según la invención son (Tabla 3):

10 Tabla 3

		Preferido	Particularmente preferido	Muy particularmente preferido
Después de 500 rondas	≤ 30 mg	≤ 30 mg	≤ 20mg	≤ 15 mg
Después de 1000 rondas	≤ 50 mg	≤ 50 mg	≤ 40mg	≤ 30mg

Método de análisis 6:

15 Determinación de valores T<sub>G</sub> de gelcoats

La temperatura de transición vítrea se determinó, según DIN 51007, mediante mediciones DSC. Para ello se calentó una probeta endurecida con una cadencia de 10 K/min desde -10 °C hasta 250 °C y la temperatura de transición vítrea se determinó a partir del flujo de calor a través de la probeta con la norma mencionada anteriormente. El aparato utilizado para ello es un TC11K con una célula de medición DSC 30 de la empresa Mettler.

Método de análisis 7:

Verificación de la adherencia entre gelcoat y laminado

25 Una tira de laminado, de 3 cm de ancho y 20 cm de largo, de aprox. 2 mm de grosor, la cual está recubierta con una capa de 0,7 mm de grosor de un gelcoats, se rompe en un ensayo de flexión según DIN EN ISO 1519 mediante un mandril de 5 mm. El canto de rotura se evalúa visualmente. Se distingue entre:

- 30 a) "Sin adherencia": es decir, desprendimiento de la capa de gelcoat del laminado ya antes o durante el ensayo de flexión.
- b) "Adherencia parcial": es decir, deslaminación en la superficie límite gelcoat-laminado (rotura de adhesión) durante la rotura.
- 35 c) "Adherencia total": es decir, ningún desprendimiento de la capa de gelcoat durante la rotura del componente compuesto.

**Ejemplo 1: Utilización del método de análisis 1**

40 El tiempo de gelificación en caso de utilización de aminas aromáticas resistentes a la luz se determinó según el método de análisis 1. Los resultados con aminas de la empresa Lonza están recogidos en la siguiente Tabla 4.

45 Tabla 4

Amina aromática resistente a la luz	Tiempo de gelificación
M-DEA	357 s=5 min 57 s
M-MIPA	221 s=4 min 41 s
M-CDEA	2635 s=43 min 55 s
M-DIPA	166 s=2 min 46 s

**Ejemplo 2: Utilización del método de análisis 2**

50 La resistencia a la intemperie de aminas aromáticas resistentes a la luz se determinó según el método de análisis 2. Los resultados se indican en la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5

	Lonzacure M-MIPA	Lonzacure M-DIPA	Lonzacure M-CDEA	Lonzacure M-DEA
Delta E 150h	21,20	19,40	28,50	24,90
Delta E 300h	23,10	21,10	30,20	24,90

**Ejemplo 3: Fabricación de componentes de polioliol**

Se formularon componentes de polioliol, cuyos componentes se proporcionan en la Tabla 6 siguiente.

5 Tabla 6

	PA	PB	PC	PD (comparativo)
Policaprolactonapolioliol (M=900 g/mol, c(OH) 3,3 mol/kg)	30			
Policaprolactonapolioliol (M=300 g/mol, c(OH) 10 mol/kg)	60		40	
Polioxipropilenpolioliol (M=3000 g/mol, c(OH) 1 mol/kg)		30		90
Polioxipropilenpolioliol (M=435 g/mol, c(OH) 6,9 mol/kg)		60		
Poliesterpolioliol (M=785 g/mol, c(OH) 3,8 mol/kg)			50	
4,4-Metilen-bis (3-cloro-2,6-dietilanilina)	2	2	2	
Sustancia de relleno (talco, TiO <sub>2</sub> )	60	45	50	50
Criba molecular (zeolita)	15	15	25	15
Agente de proteccion frente a la luz (por ejemplo HALS, absorbente UV)	2,5	2,5	2,5	2,5
Aditivos	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Catalizador:</b> según necesidad para ajustar un tiempo de fundición de 10 minutos				

M = Masa molecular media, c(OH) = concentración de grupos hidroxilo

10 **Ejemplo 4: Componentes de poliisocianato**

Utilizando los componentes indicados en la tabla 7 siguiente se formularon componentes de poliisocianato.

15 Tabla 7

	HA	HB	HC
Biuret HDI (oligómero, viscosidad = 2,5 Pa * s)	100		
Isocianato HDI (oligómero, viscosidad = 3,5 Pa * s)		100	
Trímero HDI asimétrico (viscosidad = 0,7 Pa * s)			100
Ácido silícico pirógeno	2	2	3
Aditivos	0,5	0,5	0,5

**Ejemplo 5: Fabricación y análisis de gelcoats**

20 En la siguiente Tabla 8 están reunidos la fabricación de gelcoats y sus análisis. Los gelcoats se fabricaron gracias a que un componente de polioliol y un componente de poliisocianato fueron temperados hasta 20,5 a 24 °C, fueron mezclados en una relación tal que resultó una relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto grupos hidroxilo. La mezcla se removió durante 3 minutos. La mezcla se aplicó, con un grosor de capa de 500 µm, sobre un molde de acero que había sido desengrasada con disolvente y que había sido tratada con un agente de desmoldeo, por ejemplo Zywx Watershield.

25 Después de la aplicación del gelcoat sobre una placa de acero provista de agente de desmoldeo se sobrelaminó con el sistema de resina de laminado EP líquido "Harz L135" y "Härter 137" de la empresa Martin G. Scheuffler, Stuttgart, Alemania, y un tejido no tejido de vidrio. Después, el gelcoat se endureció conjuntamente con el laminado en un procedimiento de saco elástico bajo vacío durante 6 horas a 80 °C. Las propiedades mecánicas y la resistencia de los gelcoats endurecidos se determinaron en películas libres. Los resultados de ensayo obtenidos se representan en la tabla 8 siguiente.

30

Tabla 8

Resultados de ensayo y límites de gelcoats disponibles hasta la fecha

	PA/HA	PB/HB	PC/HC	Comparación	Comparación	Comparación
Adherencia al laminado (método de análisis 7) a 3 h de tiempo de laminado	Total	Total	Total	PD/HA	Gelcoat PUR habitual	Gelcoat EP habitual
Calidad de superficie Visualmente	Sin rechupes Superficie lisa	Sin rechupes Superficie lisa	Sin rechupes Superficie lisa	Parcial	Total	Total
Resistencia frente al amarilleo térmico (método de análisis 5) ( $\Delta E$ )	7,3	s.d.	s.d.	s.d.	7,9	17,1
Resistencia a la intemperie (método de análisis 3) ( $\Delta E$ )	1,5	s.d.	s.d.	s.d.	4,1	5,5
Tensión de rotura (N/mm)	25	7,2	s.d.	s.d.	10	> 25
Alargamiento a la rotura (%)	16	37	s.d.	s.d.	29	< 2
Resistencia al desgarro (N/mm)	9	3	s.d.	s.d.	12	Frágil quebradizo
Resistencia a la abrasión (método de análisis 5)						
500 rondas (mg)	15	s.d.	s.d.	s.d.	17	13
1000 rondas (mg)	29	s.d.	s.d.	s.d.	31	28
Temperatura de transición vítrea ( $^{\circ}C$ ) (método de análisis 6)	41	s.d.	s.d.	s.d.	35	70

s.d = sin determinar

Resultado:

5 La formulación de gelcoat según la invención muestra comparativamente, también después de 72 horas de tiempo de laminado y endurecimiento posterior de 6 horas de duración del material compuesto en el saco elástico bajo vacío a 80 °C propiedades de adherencia claramente mejores que las formulaciones PUR que no son según la invención. La superficie de la capa de gelcoat según la invención no presenta fallos por rechupes y se delimita con ello de gelcoats PUR no según la invención. Frente a los gelcoats EP comerciales el gelcoat según la invención se caracteriza por un tiempo libre de pegado claramente más corto. Además, la formulación de gelcoat según la invención presenta frente tanto a formulaciones PUR habituales como también a formulaciones de gelcoat EP una resistencia al amarilleo y a la intemperie claramente mejorada. La temperatura de transición vítrea del gelcoat PUR según la invención se encuentra con 40 °C en la vecindad del mismo, lo que es conocido para gelcoat PUR. A diferencia de gelcoats PUR comerciales, el gelcoat PUR según la invención proporciona también, no obstante, a temperaturas de endurecimiento superiores a 80 °C después del desmoldeo superficies del componente exentas de alteraciones sin rechupes.

10

15

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición de dos componentes, que comprende
- 5 A) un componente de polioliol, que comprende
- 10 A1) uno o varios polioles de bajo peso molecular con un peso molecular de 160 hasta 600 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de 5 hasta menos de 20 mol de grupos hidroxilo por kg de polioliol de bajo peso molecular, encontrándose la proporción de polioliol de bajo peso molecular en el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, en el intervalo comprendido entre el 2 y el 60% en peso,
- 15 A2) uno o varios polioles de alto peso molecular con una funcionalidad media  $\geq 2$ , un peso molecular de más de 600 hasta 8.000 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de menos de 5 moles de grupos hidroxilo por kg de polioliol de alto peso molecular, encontrándose la proporción de polioliol de alto peso molecular en el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, en el intervalo comprendido entre el 97 y el 30% en peso,
- 20 A3) una o varias aminas aromáticas resistentes a la luz, encontrándose la proporción de amina aromática resistente a la luz en el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 20% en peso, y siendo la amina aromática resistente a la luz una 4,4'-metilenbis(2,6-dialquilanilina), y
- 25 B) un componente de poliisocianato, que contiene uno o varios poliisocianatos aromáticos,
- para la fabricación de gelcoats de poliuretano flexibles para materiales compuestos de resina sintética, comprendiendo la resina sintética una resina epoxi y/o resina de viniléster y, al hacerla entrar en contacto con el gelcoat, no está endurecida o no está completamente endurecida.
- 30 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el gelcoat a 23 °C presenta un alargamiento a la rotura, medido según la norma DIN EN ISO 527, de por lo menos el 3%.
3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el gelcoat de poliuretano, al entrar en contacto con la resina sintética, no está endurecido o no está completamente endurecido.
- 35 4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la resina sintética utilizada comprende uno o varios materiales de refuerzo.
- 40 5. Utilización según la reivindicación 4, caracterizada por que el agente de refuerzo es tejido de fibra de vidrio, velo de fibra de vidrio, tejido de fibra de carbono o tejido no tejido de fibra de carbono.
- 45 6. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la amina aromática resistente a la luz, disuelta en tolueno, 20% en peso de amina en tolueno, a 23 °C mezclada con una cantidad equimolar de un isocianato HDI oligomérico con un contenido de NCO de aproximadamente 5,2 mol/kg y una viscosidad en el intervalo comprendido entre 2750 y 4250 mPas, disuelto en tolueno, 80% en peso de isocianato en tolueno, produce un tiempo de gelificación de más de 30 segundos, determinada según la norma E-DIN VDE 0291-2, 1997-06, Punto 9.2.1.
- 50 7. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la amina aromática resistente a la luz, disuelta en tolueno, 25% en peso de amina en tolueno, a 23°C mezclada con una cantidad equimolar de un isocianato HDI oligomérico con un contenido de NCO de aproximadamente 5,2 mol/kg y una viscosidad en el intervalo comprendido entre 2750 y 4250 mPas produce una mezcla, proporcionando la mezcla, cuando se aplica sobre unas placas de ensayo blancas inertes y endurecida en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 80°C y a continuación, durante 60 minutos a 120°C, un recubrimiento con un espesor de capa seca de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , y presentando el recubrimiento después de una exposición a la intemperie artificial de 300 horas según la norma ASTM-G-53, 4 horas de UVB 313, 4 horas de condensación, una alteración del tono de color delta de E, medida según la norma DIN 5033 parte 4, y valorada según la norma DIN 6174, de como máximo 50.
- 55 8. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la amina aromática resistente a la luz es 4,4'-metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina).
- 60 9. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción de polioliol de bajo peso molecular en el componente de polioliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de polioliol, se encuentra en el intervalo comprendido entre el 5 y el 50% en peso.
- 65 10. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la concentración de grupos



hidroxilo del poliol de bajo peso molecular se encuentra en el intervalo comprendido entre 6 y 15.

5 11. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliol de bajo peso molecular se selecciona de entre policaprolactonadióles, policaprolactonatrióles, policaprolactonatetrolés, poliésterpolióles, poli(óxido de propileno)trioles, polieterpolióles y poli(óxido de tetrametileno)dióles de cadena lineal o ramificados.

10 12. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliol de alto peso molecular se selecciona de entre poliésterpolióles y polieterpolióles, policarbonatopolíoles, poliacrilatopolíoles, polióles a base de materias primas químicamente grasas, tales como ácidos grasos diméricos o aceites naturales, tales como aceite de ricino.

13. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliol de alto peso molecular presenta una concentración de grupos hidroxilo de 1 a 4,99 grupos hidroxilo por kg de poliol de alto peso molecular.

15 14. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos de resina sintética con gelcoats de poliuretano flexibles, que comprende

(i) el mezclado de una composición de dos componentes, que comprende

20 A) un componente de poliol, que comprende

25 A1) uno o varios polióles de bajo peso molecular con un peso molecular de 160 hasta 600 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de 5 hasta menos de 20 mol de grupos hidroxilo por kg de poliol de bajo peso molecular, encontrándose la proporción de poliol de bajo peso molecular en el componente de poliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de poliol, en el intervalo comprendido entre el 2 y el 60% en peso,

30 A2) uno o varios polióles de alto peso molecular con una funcionalidad media  $\geq 2$ , un peso molecular de más de 600 hasta 8.000 g/mol y una concentración de grupos hidroxilo de menos de 5 moles de grupos hidroxilo por kg de poliol de alto peso molecular, encontrándose la proporción de poliol de alto peso molecular en el componente de poliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de poliol, en el intervalo comprendido entre el 97 y el 30% en peso,

35 A3) una o varias aminas aromáticas resistentes a la luz, encontrándose la proporción de amina aromática resistente a la luz en el componente de poliol, con respecto a la masa total de los componentes A1, A2 y A3 del componente de poliol, en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 20% en peso, y siendo la amina aromática resistente a la luz una 4,4'-metilénbis(2,6-dialquilanilina),

40 y

B) un componente de poliisocianato, que contiene uno o varios poliisocianatos aromáticos,

y por lo menos un endurecimiento parcial de la mezcla, y

45 (ii) la puesta en contacto de la mezcla con resina sintética, comprendiendo la resina sintética una resina epoxi y/o resina de viniléster, y al hacerla entrar en contacto con el gelcoat, no está endurecida o no está completamente endurecida.

50 15. Material compuesto de resina sintética con un gelcoat de poliuretano flexible, que se puede fabricar de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 14.

16. Material compuesto según la reivindicación 15, caracterizado por que es una pala de turbina eólica o una parte de la misma.