(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 631 991**

(21) Número de solicitud: 201630266

(51) Int. Cl.:

C09D 167/06 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

07.03.2016

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

07.09.2017

(71) Solicitantes:

ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS Y CONEXAS (100.0%)
Valencia Parc Tecnologic, s/n Gustave Eiffel, 4
46980 PATERNA (Valencia) ES

(72) Inventor/es:

LLORENS CHIRALT, Raquel;
VIAMONTE ARISTIZÁBAL, Sandra y
CRESPO SOLER, Ana Isabel

(74) Agente/Representante:

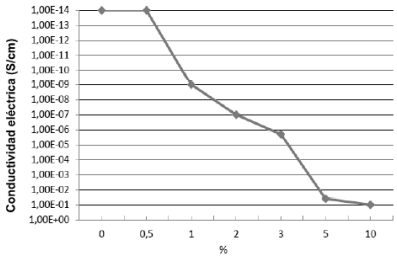
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTO GEL COAT EN POLVO CON PROPIEDADES DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA**

(57) Resumen:

Formulación de recubrimiento gel coat en polvo con propiedades de conductividad eléctrica.

Una formulación de recubrimiento gel coat en polvo y con propiedades de conductividad eléctrica, caracterizada porque comprende: una resina sólida de poliéster insaturado, un agente de entrecruzamiento que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, un peróxido orgánico iniciador de la polimerización, y partículas carbonosas conductoras de la electricidad. Proceso de obtención de la formulación de recubrimiento gel coat en polvo por extrusión. Uso de la formulación para obtener un recubrimiento gel coat conductor y el recubrimiento gel coat conductor de la electricidad obtenido a partir de esta formulación.



% en peso de nanotubos de carbono respecto al peso total de la formulación

Fig. 2

ES 2 631 991 A1

DESCRIPCIÓN

FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTO GEL COAT EN POLVO CON PROPIEDADES DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente solicitud de patente se refiere a una formulación de recubrimiento gel coat, o tipo gel coat, en polvo que incluye cargas carbonosas que le confieren propiedades de conductividad eléctrica.

ANTECEDENTES

Los plásticos en general, y los composites en particular, tienen aplicación en un amplio rango de sectores donde es necesaria la aplicación de recubrimientos para obtener propiedades de conductividad eléctrica, por ejemplo en el pintado electrostático de piezas plásticas en el sector transporte.

En el estado de la técnica se conocen recubrimientos conductores de la electricidad que utilizan distintos tipos de cargas conductoras como por ejemplo óxido de zinc (WO99/39839) o polvos metálicos (EP 425 677, US 5.556.576, JP 62-197473, JP 62-018481). En particular, la solicitud de patente US 2015/0240088 A1 (PPG Industries Ohio, Inc) describe un recubrimiento que contiene partículas de grafeno de carbono y una resina polimérica que puede ser termoplástica o termoestable.

Sin embargo, todas estas formulaciones de recubrimientos se aplican en procesos secundarios de pintado después de obtener la pieza de composites. Hasta el momento no se conocen formulaciones de recubrimientos de tipo gel coat en polvo con propiedades conductoras de la electricidad, es decir, formulaciones que se puedan aplicar directamente en el molde y permitan obtener la pieza de composite directamente con un recubrimiento conductor.

Las formulaciones de recubrimiento de tipo gel coat líquidas son un producto ampliamente utilizado en la fabricación de composites. Podemos definir el recubrimiento de tipo gel coat como la primera capa que se aplica al molde preparado para la fabricación de la pieza

(composite), y que constituye el acabado de una de las superficies del laminado, proporcionándole protección contra productos químicos, intemperie o humedad y confiriéndole propiedades específicas como propiedades de conductividad eléctrica.

Las formulaciones de recubrimiento gel coat, o tipo gel coat, tienen como base una resina a la que se pueden añaden aditivos, pigmentos y cargas. Estas formulaciones se pueden aplicar en el molde y se procede a su curado parcial antes de aplicar el refuerzo e inyectar la resina que conformarán la pieza final de material compuesto. El recubrimiento gel coat termina de curar durante el proceso de fabricación del composite y ésta es una de las ventajas de su aplicación, ya que el recubrimiento gel coat y la resina utilizada para la fabricación de la pieza de composites reaccionan de forma conjunta formando enlaces químicos lo que mejora la adhesión entre ambos componentes.

Actualmente, la gran mayoría de las formulaciones líquidas para obtener recubrimientos gel coat disponibles en el mercado comprenden una resina de poliéster. En estas formulaciones existe un componente esencial, el estireno, que forma parte de los componentes de la resina. El estireno actúa como disolvente y como agente de entrecruzamiento en las formulaciones de recubrimiento gel coat y durante el proceso de polimerización de la resina parte del mismo se evapora en forma de gas. El estireno está clasificado como material peligroso para la salud y el medio ambiente, por lo que existe una legislación cada vez más restrictiva respecto a las emisiones de este componente.

A pesar de la gran ventaja económica que supone la aplicación de formulaciones de recubrimiento gel coat líquidas conocidos hasta la fecha, existen varios retos tecnológicos a los que se enfrenta la industria:

- Reducción de emisiones de estireno.
- Reducción de manipulación de materiales tóxicos/peligrosos para los trabajadores.
- Control de las condiciones de polimerización para asegurar la calidad final de las piezas.

Además de estos retos relacionados directamente con la aplicación del recubrimiento gel coat, la industria de los composites necesita reducir los tiempos de ciclo de fabricación para poder alcanzar nuevos mercados, entre otros el sector de la automoción.

Por otro lado, las formulaciones para recubrimiento en polvo se conocen como formulaciones eficientes, resistentes, robustas y ecológicas. La utilización de estas formulaciones para recubrimiento en polvo en lugar de pinturas líquidas permite reducir las emisiones y residuos de sobrepulverización.

La primera patente que encontramos sobre un recubrimiento en polvo que se utiliza en técnicas de "in-mould coating" data de 1983 y es de DSM resins B.V. Ferro Corporation y Synres Almoco. Sin embargo, este tipo de recubrimientos se ha utilizado exclusivamente en la fabricación de materiales compuestos mediante SMC (sheet moulding compound). Este proceso consiste en el moldeo por compresión a alta temperatura (mínimo 160ºC) de una mezcla de vidrio, resina, cargas, aditivos y sistema catalítico.

Hasta ahora las formulaciones de recubrimiento de tipo gel coat en polvo estaban restringidas a este proceso, debido a la alta temperatura de curado necesaria para la formación del recubrimiento (mínimo 160ºC). En la actualidad, no existen formulaciones de recubrimiento en polvo de tipo “gel coat” que se puedan aplicar en procesos de fabricación de composites (RTM o infusión) a temperaturas de entre 110-150°C). Adicionalmente, tampoco se conocen formulaciones gel coat que presenten propiedades de conductividad eléctrica.

DESCRIPCIÓN

Breve descripción de la invención

Uno de los objetivos de la presente invención es desarrollar una formulación de recubrimiento gel coat o tipo gel coat, donde esta formulación sea un polvo, incluya cargas carbonosas conductoras de la electricidad y sea estable durante la extrusión convencional. De esta forma, la formulación de la presente invención permite obtener un recubrimiento tipo gel coat con propiedades de conductividad eléctrica, preferiblemente a temperaturas más bajas (110-150ºC) que las utilizadas para un proceso de recubrimiento en polvo convencional (160-210°C). Además, tanto la formulación de recubrimiento, como el recubrimiento gel coat obtenido a partir de ésta presentan preferentemente una buena estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente.

Así, la presente solicitud de patente se refiere una formulación de recubrimiento, en particular de recubrimiento tipo gel coat caracterizada porque la formulación comprende:

- una resina sólida, preferiblemente en polvo, de poliéster insaturado, preferentemente poliéster hidroxilado, carboxilado o una combinación de ambos con insaturación en su cadena, donde estos poliésteres insaturados pueden obtenerse por reacción con ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos olefínicamente insaturados, como por ejemplo ácido o anhídrido maleico;
- un agente de entrecruzamiento que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, preferentemente isocianatos bloqueados, resinas de amina, hidroxialquilamidas y resinas epoxídicas aromáticas o alifáticas;
- un peróxido orgánico iniciador de la polimerización, es decir, un peróxido orgánico capaz de generar radicales libres; y
- partículas carbonosas conductoras de la electricidad;

donde la formulación es polvo y conductora de la electricidad.

La formulación gel coat de la presente invención puede aplicarse sobre un molde previamente preparado para obtener un material compuesto (también denominado composites en esta solicitud de patente) que comprende una resina y un recubrimiento gel coat conductor de la electricidad. Preferiblemente, un recubrimiento con una conductividad eléctrica entre 1 y 10^{-12} S/cm.

Preferentemente, las formulaciones de recubrimiento gel coat que se describen en esta solicitud poseen una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 40ºC y 80ºC, con el fin de dotar a la formulación de la estabilidad necesaria para el almacenamiento.

La formulación de recubrimiento de la presente invención puede dar lugar a estructuras termoestables (recubrimiento gel coat o tipo gel coat) por polimerización radicalaria, donde la polimerización puede tener lugar en el molde preparado para la fabricación de composites, a una temperatura de curado entre 110-150ºC, se inicia sólo por temperatura, y el proceso de aplicación del gel coat puede llevarse a cabo el mismo equipo que se utiliza para la obtención de recubrimientos en polvo convencionales. De esta manera, el proceso de obtención de estructuras termoestables a partir de la formulación de recubrimiento en polvo de la presente invención puede ser aplicado fácilmente empleando equipos de pintado en polvo electrostático.

En realizaciones preferidas de esta invención, la estructura termoestable que conforma el recubrimiento gel coat se obtiene por polimerización radicalaria de la resina de poliester insaturado en polvo y el agente de entrecruzamiento en presencia de un iniciador, en particular un peróxido orgánico. Esta formulación de gel coat es estable a las temperaturas en las que se lleva a cabo la extrusión (es decir, entre 80-100ºC). Aplicada sobre un molde, la formulación presenta un tiempo de gelificación de 1 a 30 minutos, cuando se alcanza una temperatura entre 110-150ºC, dependiendo de la relación entre resina y agente de entrecruzamiento, así como de la concentración del peróxido orgánico. En esta invención se ha conseguido alcanzar un compromiso entre la temperatura mínima de formación del recubrimiento gel coat y la estabilidad de almacenamiento, ya que a menor temperatura de formación del recubrimiento, peor es la estabilidad de almacenamiento del polvo a temperatura ambiente.

Descripción detallada de la invención

La formulación de recubrimiento que se describe en esta solicitud de patente presenta características ventajosas respecto a otras formulaciones descritas con anterioridad. En particular, esta formulación es una formulación gel coat que puede dar lugar a estructuras termoestables por polimerización radicalaria con un máximo de temperatura de curado entre 110 y 150 ºC, y con un tiempo de gelificación entre 1 y 30 minutos aplicado sobre un molde a una temperatura entre 100 y 150 ºC. Adicionalmente, la presente invención proporciona una formulación de recubrimiento gel coat sólida y estable durante el almacenamiento, con estabilidad medida en base al Tg (Tg entre 40 y 80ºC), sin formación de aglomeración ni entrecruzamiento; y con una con una conductividad eléctrica entre 1 y 10^{-12} S/cm, valores adecuados para obtener un recubrimiento eléctrico.

Los polímeros son materiales intrínsecamente aislantes. Sin embargo, gracias a la adición de aditivos conductores, pueden cambiar sus propiedades eléctricas pudiendo sustituir a los metales en gran número de aplicaciones. En el mercado hay diferentes aditivos desarrollados con el fin de mejorar las propiedades eléctricas de los polímeros. No obstante, la presente invención se refiere a la adición de partículas carbonosas entre las que se encuentran negros de humo, nanotubos de carbono, fibras de carbono, grafitos, grafenos y sus combinaciones.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una formulación de recubrimiento gel coat, o de tipo gel coat, en polvo y conductora de la electricidad, caracterizada porque comprende:

- una resina sólida de poliéster insaturado;
- un agente de entrecruzamiento, preferiblemente sólido, que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono;
- un peróxido orgánico iniciador de la polimerización; y
- partículas carbonosas conductoras de la electricidad.

Esta formulación de recubrimiento permite obtener recubrimientos gel coat sólidos, con propiedades conductoras de la electricidad. De forma ventajosa, estos recubrimientos pueden obtenerse a una temperatura de curado entre 110 y 150 ºC.

La formulación que se describe en esta solicitud de patente se encuentra en estado sólido, preferiblemente en forma de polvo, más preferentemente es un polvo micronizado y, de forma particularmente preferida polvo micronizado con un tamaño de partícula de entre 0,1 y 500 micras aunque más preferiblemente entre 0,1 y 300 micras y más preferiblemente entre 0,1 y 100 micras.

La resina de poliéster insaturada puede estar formada por uno o más poliésteres hidroxilados o carboxilados con al menos una insaturación en su cadena. En realizaciones preferidas de la presente invención, la resina sólida de poliéster insaturado comprende al menos un poliéster y al menos un fragmento insaturado, por ejemplo, procedente de la incorporación de anhídrido maléico a la estructura del poliéster con una temperatura de transición vítrea (Tg) de entre 0ºC y 100ºC, más preferiblemente entre 20ºC y 60ºC. Una temperatura de fundido entre 40ºC y 150ºC y más preferiblemente entre 60 y 100ºC. Ejemplos de resinas en polvo que pueden emplearse son Uracross (XP 757, XP 752, XP 755, P 750, P 3125 de DSM, Uvecoat (2100, 2200, 2300 de Allnex, Reafree UV (2130 y 2223 de Arkema y PUDRALAC 250 de Megara.

El agente de entrecruzamiento comprendido en la formulación de recubrimiento gel coat de la presente invención ha de contener uno o más dobles enlaces carbono-carbono y, preferiblemente, este compuesto es sólido a temperatura igual o inferior a 25ºC. Debe ser capaz de reaccionar en las condiciones de temperatura de curado, preferiblemente entre 80ºC y 150 ºC y con ayuda de un peróxido orgánico, con los fragmentos insaturados de la

resina de poliéster insaturada. Posibles familias de agentes de entrecruzamiento pueden ser, por ejemplo, acrilatos, metacrilatos, ésteres y éteres vinílicos, vinil amidas, itaconatos, acrilamidas, anhídrido maléico y sus copolímeros y monómeros con al menos un grupo alilo.

Adicionalmente, la formulación de recubrimiento que se describe en esta solicitud de patente comprende un iniciador de polimerización radicalaria, en particular, un peróxido orgánico. Este compuesto permitirá la obtención de la estructura termoestable, es decir, el recubrimiento gel coat conductor de la electricidad, por polimerización radicalaria de la resina sólida de poliéster insaturado con el agente de entrecruzamiento, a una temperatura de curado entre 110 y 150 ºC.

Diferentes iniciadores tienen velocidad de descomposición diferente según su estructura y los radicales que producen. Estas diferencias pueden expresarse de forma adecuada en términos de vida media ($t_{1/2}$) del iniciador, donde la vida media se define como el tiempo necesario para que la concentración del iniciador disminuya a la mitad de su valor original a una temperatura determinada. Por ejemplo, el t-butil perbenzoato (disponible comercialmente como Luperox P) tiene una vida media de 1,0 hora a 125 ºC, de 1,0 min a 171 ºC y de 1 segundo a 228ºC.

Los peróxidos que pueden emplearse comprenden las siguientes familias, peróxido de diacilo, peroxidicarbonato de dialquilo, peroxiester de terc-alquilo, peroxicetal di-(tert-alquilo), peróxido de di-tert-alquilo. Adicionalmente, en la presente invención también pueden utilizarse mezclas de varios iniciadores como los mencionados anteriormente.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, la formulación de recubrimiento gel coat en polvo de la presente invención comprende inhibidores, en particular, benzoquinonas o hidroquinonas tal como, por ejemplo, hidroquinona (HQ), toluhidroquinona (THQ), mono-tert-butilhidroquinina (MTBHQ) o 2,5-di-tert-butilhydroquiniona (BTBHQ). Preferiblemente, estos inhibidores se encuentran presente en concentraciones entre 50 y 100 ppm. Estos inhibidores ayudan a controlar el tiempo de vida útil y tiempo de gelificación de la formulación.

Por otro lado, la formulación de recubrimiento gel coat en polvo de la presente invención puede comprender aceleradores o promotores para regular las propiedades de gelificación y

curado del gel coat. Ejemplos de estos aceleradores pueden ser estearato de cobalto, acetilacetonato de cobalto o neodecanoato de cobalto.

En realizaciones particulares, la presente invención se refiere a la formulación de recubrimiento gel coat en polvo donde las partículas carbonosas conductoras están incorporadas a la resina de poliéster insaturado, y estas partículas están presentes en una cantidad entre 0,5% y 70% en peso respecto al peso de la formulación. Preferentemente, las partículas carbonosas están presente en una cantidad suficiente para dar lugar a un recubrimiento gel coat con una conductividad eléctrica entre 1 a 10^{-12} S/cm.

Las partículas de carbono presentes en la formulación gel coat de la presente invención pueden ser nanotubos de carbono, negro de humo, grafito, grafeno, fibras de carbono o una combinación de las anteriores.

En realizaciones preferidas, las partículas carbonosas tienen un tamaño de partícula entre 1 nm y 4 mm, ambos limites incluidos.

Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares cuyo diámetro es generalmente del orden del nanómetro. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos conformados como si las esquinas de un folio se uniesen por sus extremos formando un canuto, se denominan nanotubos monocapa, o SWNTs (Single-Walled Nanotubes). Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros a modo de "muñecas matriuska" y lógicamente de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Estos últimos son los nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-walled Nanotubes). Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados. La presente invención comprende preferiblemente nanotubos de doble pared. Preferentemente, la formulación de gel coat conductor comprende entre un 0,5% en peso a 20% en peso, aunque más preferiblemente de 0,5% en peso a 10% en peso de nanotubos de carbono, cantidades expresadas en % en peso respecto al peso total de la formulación.

El grafeno consiste en una lámina de carbonos muy finas (tienen el tamaño de un átomo), y en celdas hexagonales. El grafeno se obtiene generalmente a partir de grafito y puede

presentarse en forma de lámina y polvo. Su origen puede ser natural o sintético. Preferentemente, la formulación de gel coat conductor comprende óxidos de grafeno reducidos (RGO) en una cantidad que van desde 0.5% en peso a 60% en peso, más preferiblemente de 2% en peso a 40% en peso, cantidades expresadas en % en peso respecto al peso total de la formulación.

El negro de humo es un aditivo empleado en polímeros como pigmento o aditivo conductor. La selección del negro de humo adecuado es muy importante para obtener compuestos conductores. Las propiedades claves son el tamaño de partícula, estructura y pureza. Ejemplos de negros de humo que pueden utilizarse en la formulación en la presente invención comprenden negros de humo superconductores con alta relación de aspecto. Preferentemente, la formulación de recubrimiento de la invención comprende entre 1% en peso hasta 70% en peso, más preferiblemente entre 1% hasta 50% en peso, de negros de humo, cantidades expresadas en % en peso respecto al peso total de la formulación.

El grafito es una de las tres principales formas alotrópicas del carbono. Su estructura se caracteriza por tener anillos de carbono organizados en planos paralelos. Las propiedades del grafito vienen determinadas principalmente por la conductividad eléctrica y térmica, las propiedades lubricantes, alta resistencia al estrés térmico, resistencia a la oxidación y a agentes químicos. Preferentemente, la formulación de recubrimiento de la invención comprende porcentajes de grafito de 1% hasta 70% en peso y, más preferiblemente, de 1% hasta 50% en peso, cantidades expresadas en % en peso respecto al peso total de la formulación.

Adicionalmente, la formulación de recubrimiento gel coat en polvo que se describe en esta solicitud de patente puede comprender compuestos para mejorar la dispersión de las cargas en la resina, mejorar la procesabilidad o aplicabilidad del recubrimiento, materiales de relleno u otros ingredientes adicionales que le proporcionen propiedades específicas como, por ejemplo, una mayor estabilidad del color, facilidad de manejo, rapidez de curado, compatibilidad con otras resinas, facilitar el mantenimiento y mayor elongación. Para permitir estas variantes, la formulación puede comprender ingredientes adicionales como, por ejemplo, pigmentos, materiales de relleno, aceleradores, o inhibidores para extender la vida media.

La incorporación de materiales de relleno en la formulación permite conseguir ciertas características deseadas y alterar las propiedades de aerosol. El agua y otros factores

ambientales pueden afectar el color, textura o apariencia del gel coat. Los materiales de relleno pueden modificar las propiedades físicas de la formulación, haciéndolo es más resistente a dichas condiciones. Los rellenos son ampliamente utilizados en formulaciones de recubrimiento en polvo para modificar propiedades funcionales tales como la dureza; módulo; permeabilidad; corrosión, abrasión, resistencia al desconchado; brillo; textura; inflamabilidad; y características eléctricas. La mayoría de los materiales de relleno son inorgánicos y, por lo general, se encuentran en su estado totalmente oxidado. Estos compuestos suelen ser estables al calor, resistentes a la degradación ultravioleta y los ataques químicos, y no interactúan con el sistema ligante.

En realizaciones preferidas, la formulación de recubrimiento gel coat de la presente invención comprende un material de relleno inerte que presenta una o más de las siguientes características: no interacciona con el sistema ligante, resistente a la luz y no destiñe, resistente a disolventes, ácidos y bases, productos químicos y mordientes, estable al calor, insoluble en agua y solventes orgánicos, propiedades tal como composición, tamaño de partícula y distribución constantes, densidad baja, no-toxico, no-nocivo, no-abrasivo y económico.

Materiales de relleno que pueden estar comprendidos en la formulación de la presente invención pueden ser, por ejemplo: carbonato cálcico, talco, aluminio trihidrato, sulfato de bario, wollastonita, nefelina sienito, caolín, leucofilita, litopón, cristobalita, silica, alumina, feldespato, microesferas de vidrio huecas, microesferas de vidrio, microesferas de cerámica huecas.

Por otro lado, los aditivos se utilizan para modificar las propiedades específicas de la formulación de recubrimiento gel coat. En particular, estos compuestos pueden utilizarse, por ejemplo, para aumentar la durabilidad, mejorar la procesabilidad, mejorar la apariencia final y prevenir la formación de defectos.

En realizaciones preferidas de la presente invención, la formulación de recubrimiento gel coat de la presente invención comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aditivos para controlar la fluidez, aditivos para modificar la apariencia, aditivos para mejorar la durabilidad externa, agentes antiestáticos o de control de carga, agentes para controlar el brillo, aditivos texturizantes, aditivos para controlar el deslizamiento y el deterioro superficial y aditivos post-mezclado.

La presente solicitud de patente también se refiere a un proceso para obtener la formulación de recubrimiento gel coat, o de tipo gel coat, sólida y con propiedades conductoras de la electricidad que se describe en esta solicitud de patente, donde el proceso puede realizarse en una máquina de extrusión convencional tal como, por ejemplo, una extrusora de doble husillo co-rotatorio o contra-rotatorio.

En realizaciones preferidas, el proceso de obtención de la formulación de recubrimiento gel coat sólida y conductora de la electricidad de la presente invención comprende:

- añadir los siguientes ingredientes por separado o juntos a un equipo de extrusión:
    - i) resina sólida de poliéster insaturado;
    - ia) opcionalmente, aditivos adicionales diferentes a los mencionados en i), ii) y iii);
    - ii) partículas de uno o varios materiales conductores carbonosos; y
    - iii) agente de entrecruzamiento y peróxido orgánico; y
- extruir a una temperatura de moldeo entre 20ºC y 130ºC, preferiblemente entre 40ºC y 100ºC.

Adicionalmente, cuando la formulación gel coat de la invención comprende al menos un ingrediente adicional tal como, por ejemplo, materiales de relleno, pigmentos, aceleradores, inhibidores, ayudantes en el proceso de extrusión, etc, estos pueden incorporarse mezclado con cualquiera de los ingredientes esenciales mencionados anteriormente, en particular junto con la resina sólida de poliéster insaturado, las partículas carbonosas o la mezcla de agente de entrecruzamiento y peróxido orgánico. De forma alterativa, también pueden incorporarse a la mezcla de extrusión de forma separada al resto de ingredientes.

Alternativamente, la presente invención también se refiere a un proceso de obtención de la formulación de recubrimiento gel coat que se describe en esta solicitud de patente, caracterizado porque el proceso comprende:

- añadir los ingredientes del recubrimiento conjuntamente a un equipo de extrusión, y
- extruir a una temperatura de moldeo entre 20-130ºC, preferiblemente entre 40 y 100 ºC.

De forma ventajosa, la formulación de recubrimiento gel coat de la presente invención puede obtenerse en equipos de extrusión convencionales tal como, por ejemplo, una extrusora de doble husillo co-rotativa y contra-rotativa con diferentes relaciones L/D (longitud/diámetro) entre 15 y 56, preferiblemente entre 20 y 40.

Adicionalmente, el proceso de obtención de la formulación de recubrimiento gel coat sólida y conductora de la electricidad que se describe en esta solicitud de patente puede comprender una etapa de laminación del producto extruido.

El proceso que se describe en esta solicitud de patente también puede comprender una o más etapas de molienda, tamizado, micronizado o combinación de las anteriores con objeto de obtener una formulación de recubrimiento sólida con el tamaño de partícula deseado, preferiblemente, un tamaño de partícula entre 0 y 150 micras.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la formulación de recubrimiento gel coat que se describe en esta solicitud de patente para obtener un recubrimiento termoestable conductor de la electricidad, donde el proceso de obtención del recubrimiento tiene lugar a una temperatura de curado entre 110-150ºC. Preferentemente, el proceso de curado que da lugar al recubrimiento tiene lugar entre 1 y 30 minutos.

En realizaciones particulares de la presente invención, la formulación de recubrimiento gel coat se polimeriza sobre un molde a temperatura entre 100 y 150ºC. En la presente invención esta temperatura de polimerización se puede conseguir mediante moldes calefactados (circuitos internos eléctricos o líquidos) o aplicando distintos tipos de radiación sobre el mismo que puede comprender radiación térmica, radiación infrarroja, radiación por microondas, o radiación ultravioleta. En estos casos, se prefiere que el molde haya sido tratado previamente con un material desmoldante, para facilitar así el proceso de desmoldeo del gel coat obtenido. Adicionalmente, en estos casos conviene prestar especial atención al molde, ya que cualquier suciedad o defecto en su superficie (ej: arañazos, abolladuras o desgastes) puede afectar al gel coat moldeado obtenido. Los agentes desmoldeantes que comprende la presente invención pueden ser en base agua o en base disolvente.

Adicionalmente, la presente invención se refiere al recubrimiento gel coat conductor de la electricidad obtenido a partir de la formulación de recubrimiento que se define en esta solicitud. Así como al material composite que comprende dicho recubrimiento conductor de la electricidad.

En realizaciones preferidas, este recubrimiento conductor de la electricidad presenta una conductividad eléctrica superior a la conductividad eléctrica de un recubrimiento obtenido en

las mismas condiciones a partir de una formulación igual a la utilizada, pero sin comprender partículas carbonosas. Preferiblemente, el recubrimiento gel coat de la presente invención tiene una conductividad eléctrica entre 1 y 10^{-12} S/cm.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Gráfico de datos de conductividad eléctrica obtenidos para el recubrimiento gel coat con propiedades de conductividad eléctrica empleando diferentes cantidades de negro de humo.

Figura 2: Gráfico de datos de conductividad eléctrica obtenidos para el recubrimiento gel coat con propiedades de conductividad eléctrica empleando diferentes cantidades de nanotubos de carbono.

EJEMPLOS

A continuación se incluyen algunos ejemplos, no limitantes, de formulaciones base de gel coat utilizadas para la obtención del la formulación de recubrimiento gel coat en polvo con propiedades de conductividad eléctrica de la presente invención por adición de diferentes porcentajes de materiales de relleno carbonosos:

Ejemplo 1: Obtención de una formulación gel coat en polvo con propiedades de conductividad eléctrica utilizando negro de humo.

	Composición (partes en peso)
Poliéster insaturado	61,00
Isocianurato de trialilo (TAIC 70)	2,60
Peroxidicarbonato de di-(4-t-butil ciclohexilo) (Peroxan BCC)	1,30
Negro de humo	13,00
Mejora formación film	18,22
Mejora de la abrasión	0,20
Ayudas de proceso:	

Desmoldeante interno Modificador de la viscosidad	1,33 2,35
Total	100,00

Los resultados de conductividad eléctrica que se muestran en la figura 1 corresponden a diferentes formulaciones de composición similar a la indicada anteriormente, donde se ha modificado la cantidd de negro de humo.

Ejemplo 2: Obtención de la formulación de recubrimiento gel coat en polvo con propiedades de conductividad eléctrica utilizando nanotubos de carbono.

	Composición (partes en peso)
Poliéster insaturado	70,00
Isocianurato de trialilo (TAIC 70)	2,00
Peroxidicarbonato de di-(4-t-butil ciclohexilo) (Peroxan BCC)	0,80
Nanotubo de carbono	3,00
Mejora formación film	20,00
Mejora abrasión	0,20
Ayudas de proceso Desmoldeante interno Modificador viscosidad	 1,00 3,00
Total	100,00

Los resultados de conductividad eléctrica que se muestran en la figura 2 corresponden a diferentes formulaciones de composición similar a la indicada anteriormente, donde se ha modificado la cantidd de nanotubos de carbono.

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación de recubrimiento gel coat en polvo y con propiedades de conductividad eléctrica, caracterizada porque comprende:

una resina sólida de poliéster insaturado,

un agente de entrecruzamiento que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono,

un peróxido orgánico iniciador de la polimerización, y

partículas carbonosas conductoras de la electricidad.

2.- Formulación de recubrimiento según la reivindicación 1, en forma de polvo micronizado.

3.- Formulación de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde las partículas de polvo tienen un tamaño de partícula comprendido entre 1 a 100 micras.

4.- Formulación de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las partículas carbonosas están incorporadas a la resina de poliéster insaturado, y están presentes en una cantidad entre 0,5% y 70% en peso respecto al peso de la formulación.

5.- Formulación de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las partículas de carbonosas se seleccionan del grupo que consiste en a nanotubos de carbono, negro de humo, grafito, grafeno, fibras de carbono y una combinación de las anteriores.

6.- Formulación de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las partículas carbonosas tienen rangos de tamaño de partícula desde 1 nm a 4 mm.

7.- Formulación de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, donde el agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, ésteres y éteres vinílicos, vinil amidas, itaconatos, acrilamidas, anhídrido maléico y sus copolímeros y monómeros con al menos un grupo alilo.

8.- Formulación de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en peróxido de diacilo,

peroxidicarbonato de dialquilo, peroxiester de terc-alquilo, peroxiacetal di-(tert alquilo), peróxido de di-tert-alquilo y una combinación cualquiera de los anteriores.

9.- Formulación de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende al menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en compuestos para mejorar la dispersión de las cargas en la resina, mejorar la procesabilidad o aplicabilidad del recubrimiento, material de relleno, pigmentos, aceleradores, inhibidores y una combinación de los anteriores.

10.- Proceso de obtención de la formulación de recubrimiento que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el proceso comprende:
- añadir los siguientes ingredientes por separado a un equipo de extrusión:
    i) resina sólida de poliéster insaturado;
    ii) partículas de uno o varios materiales conductores carbonosos; y
    iii) agente de entrecruzamiento y peróxido orgánico; y
- extruir a una temperatura de moldeo entre 20ºC y 130ºC.

11.- Un proceso de obtención de la formulación de recubrimiento que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el proceso comprende:
- añadir los ingredientes del recubrimiento conjuntamente a un equipo de extrusión, y
- extruir a una temperatura de moldeo entre 20ºC y 130ºC.

12.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, que comprende una etapa adicional de laminación de la formulación obtenida por extrusión.

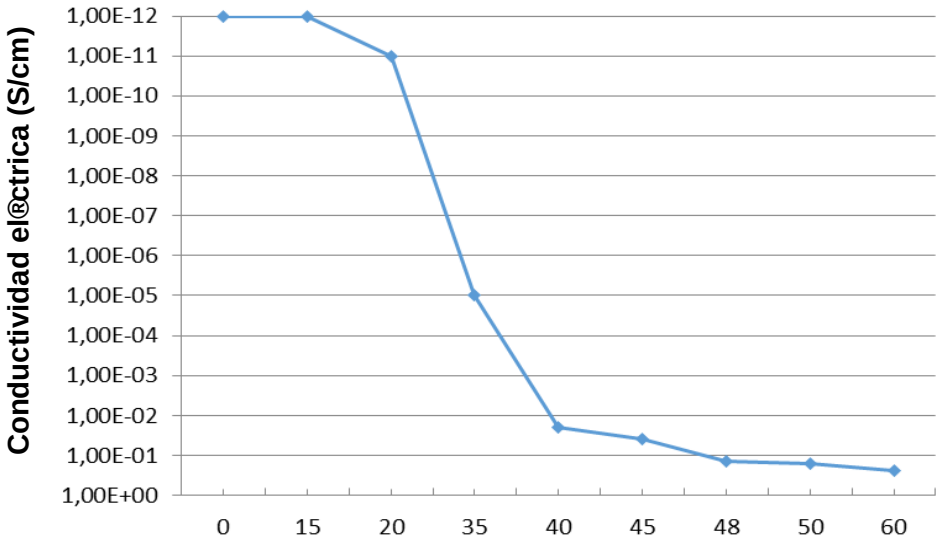
13.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende una etapa adicional de molienda, tamizado, micronización o una combinación de las anteriores.

14.- Uso de la formulación de recubrimiento que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para obtener un recubrimiento termoestable conductor de la electricidad, donde el proceso de obtención del recubrimiento tiene lugar a una temperatura de curado entre 110ºC y 150ºC.

15.- Uso de la formulación de recubrimiento según la reivindicación 14, donde el proceso de curado tiene lugar entre 1 y 30 minutos.

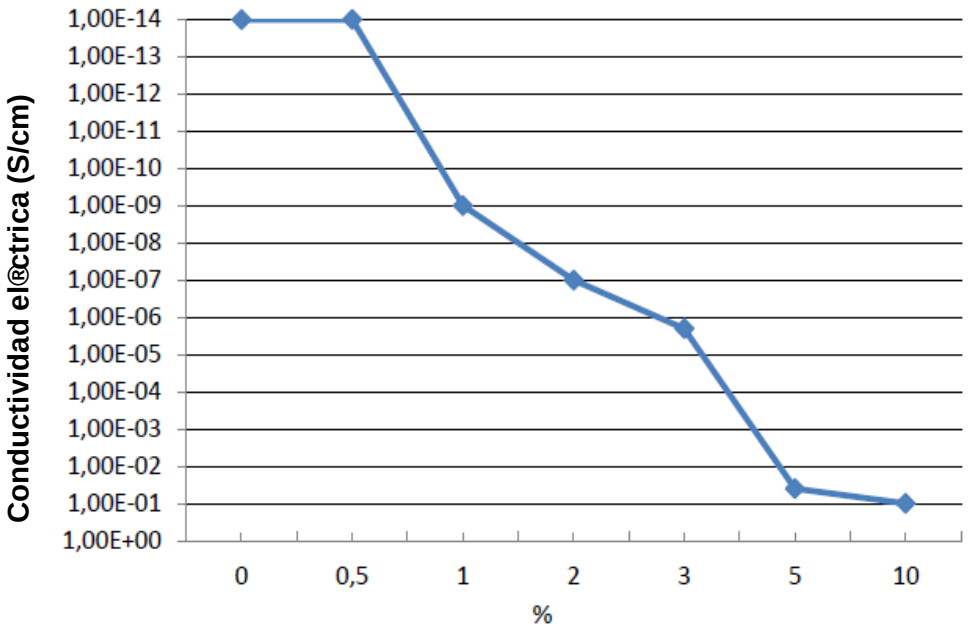
16.- Un recubrimiento conductor de la electricidad obtenido a partir de la formulación definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

17.- El recubrimiento según la reivindicación 16, donde el recubrimiento tiene una conductividad eléctrica superior al recubrimiento obtenido a partir de la misma formulación, pero sin comprender partículas carbonosas.



% en peso de negro de humo respecto al peso total de la formulaci· n

Fig. 1



% en peso de nanotubos de carbono respecto al peso total de la formulaci· n

Fig. 2

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201630266

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 07.03.2016

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4587160 A (WILLIAMS CHARLES F et al.) 06/05/1986, Columna 2, columna 3, ejemplos.	1-17
X	US 4349601 A (BRUEGGEMANN WALTER H et al.) 14/09/1982, Columna 4, línea 31-columna 5, líneas 14, ejemplo 3.	1-17
X	EP 1043138 A (MORTON INTERNATIONAL, INC.) 11/10/2000 Párrafos [0017], [0027]-[0036], ejemplos.	1-17
A	A. INCE YARDIMCI. Development of electrically conductive and anisotropic gel-coat systems using CNTs. Progress in Organic Coatings, 2013, Vol. 76, pp. 963-965, apartado 2: experimental.	1-17
A	GB 2031924 A (M & G TANKERS LTD) 30/04/1980, página 1.	1-17
A	CN 103059531 A (EVONIK DEGUSSA SPECIALTY CHEMICALS SHANGHAI CO LTD) 24/04/2013, resumen [en línea], [recuperado el 10/11/2016]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos EPODOC.	1-17

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
17.11.2016	M. C. Bautista Sanz	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D167/06 (2006.01)
C08K3/04 (2006.01)
C09D5/24 (2006.01)
C09D5/03 (2006.01)
C08L67/06 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09D, C08K, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.11.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-17	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-17	**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4587160 A (WILLIAMS CHARLES F et al.)	06.05.1986
D02	US 4349601 A (BRUEGGEMANN WALTER H et al.)	14.09.1982
D03	EP 1043138 A (MORTON INTERNATIONAL, INC.)	11/10/2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a una formulación de recubrimiento “gel coat” en polvo con propiedades de conducción eléctrica y su proceso de obtención así como sus usos y el recubrimiento así obtenido.

El documento D01 divulga una formulación de recubrimiento tipo ”gel coat” en polvo con propiedades de conducción eléctrica que comprende una resina de poliéster insaturado, un agente de entrecruzamiento, un peróxido orgánico, partículas carbonosas de grafito y otros componentes adicionales como pigmentos, compuestos para mejorar su procesamiento, etc (columna 2, líneas 17-21, ejemplos). Las partículas de grafito se introducen en porcentajes entes 5 y 30% y en forma de escamas con tamaños entre 5 y 80 micrómetros o bien en forma de fibras con longitudes de aproximadamente 300 micrómetros (columna 2, líneas 8-12).
Para procesar este recubrimiento en forma de polvo se utiliza una extrusora donde se introduce la mezcla de ingredientes a temperaturas entre 30ºC y 50ºC. Tras enfriar el producto extruido es sometido a molienda para obtener un polvo con tamaños de partícula inferiores 149 micrómetros (columna 3, líneas 7-41). Este recubrimiento en forma de polvo se utiliza para conferir un acabado conductor a partes plásticas moldeadas.

El documento D02 divulga una formulación de recubrimiento tipo ”gel coat” en polvo compuesta por una resina poliéster, un monómero para su entrecruzamiento (acrilato), un peróxido, aditivos para mejorar la fluidez, cargas, pigmentos, etc y entre el 0,5 y el 4% de partículas de carbono lo que le confiere propiedades de conducción eléctrica (columna 4, líneas 31-59).
La formulación se obtiene por mezclado de todos sus componentes en una extrusora a la temperatura de fusión de la resina, solidificación y molienda a tamaños de partícula entre 44 y 210 micrómetros (columna 5, líneas 3-14).
El recubrimiento es usado para constituir el acabado de un material compuesto de matriz plástica. Para ello, se pulveriza electrostáticamente sobre la cavidad hembra de un molde previamente calentado y cuando ha formado una película se añade la resina SMC y se cura a temperaturas entre 135 y 163ºC durante 3 a 10 minutos (ejemplo 3).

EL documento D03 también se refiere a formulaciones de recubrimiento tipo ”gel coat” en polvo de poliéster insaturado con negro de carbón como aditivo adicional (párrafos [0017], [0027]-[0036], ejemplos.

Así pues, la invención, tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 17, deriva directamente y sin equívoco de lo divulgado en el estado de la técnica constituido por los documentos D01, D02 y D03, considerados independientemente, por lo que dichas reivindicaciones no satisfacen el requisito de novedad según se establece en el artículo 6.1. De la ley 11/1986 de Patentes.