

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 071**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008 E 08718940 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2142578**

54 Título: **Composición de resina termoendurecible**

30 Prioridad:

30.03.2007 GB 0706309

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

05.11.2013

73 Titular/es:

**SCOTT BADER COMPANY LIMITED (100.0%)
WOLLASTON
WELLINGBOROUGH NORTHAMPTONSHIR, GB**

72 Inventor/es:

PANTHER, RICHARD, AUSTIN

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 428 071 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina termoendurecible

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere en general a una composición de resina termoendurecible y a una resina curada derivada de dicha composición. En particular, la presente invención está referida a resinas termoendurecibles reforzadas basadas en un monómero de isocianato funcionalizado para su uso en la preparación de artículos conformados que incluyen laminados, y a procedimientos de preparación de dichas resinas y artículos.
- 10 **[0002]** Las resinas termoendurecibles curables mediante un procedimiento de copolimerización de radicales libres son bien conocidas. Algunos ejemplos de las mismas son las resinas de poliésteres insaturados y las denominadas resinas de ésteres vinílicos. En los dos casos, se disuelve un polímero que contiene grupos de insaturación etilénica como fumarato o metacrilato en un monómero copolimerizable como estireno. Dichas resinas son líquidas en condiciones normales pero, cuando se tratan con una fuente de radicales libres como un iniciador de peróxido orgánico, se reticularán rápidamente para formar una masa plástica termoendurecible dura. Dicho procedimiento se usa en la producción, por ejemplo, de recubrimientos, adhesivos y artículos conformados.
- 15 **[0003]** Una propiedad importante de un plástico termoendurecible que se usará en la producción de artículos conformados es su temperatura de deflexión por calor (a veces denominada 'temperatura de distorsión térmica' y abreviada a menudo entre los expertos en la materia como 'HDT'), que es una medida de la rigidez de la resina reticulada a temperatura elevada.
- 20 **[0004]** La HDT es una de una serie de propiedades mecánicas, térmicas y químicas de los materiales que deben ser mostradas por una composición de resina si puede considerarse adecuada para una aplicación específica.
- 25 **[0005]** La HDT puede incrementarse elevando el número de grupos de insaturación etilénica en uno o ambos entre el polímero y el o los monómeros copolimerizables que conforman la resina, proporcionando una densidad de reticulación superior en el artículo acabado. Sin embargo, una densidad de reticulación superior también hace que el artículo acabado sea más frágil, de manera que su rendimiento mecánico se degrada. En particular, los artículos preparados a partir de resinas de alta densidad de reticulación muestran baja deformación a rotura en tensión o flexión y por tanto baja resistencia.
- 30 **[0006]** En consecuencia, no se ha demostrado que sea posible extender el uso de plásticos termoendurecibles en numerosas aplicaciones en las que el artículo acabado se expondrá a altas temperaturas (por ejemplo, superiores a 200°C) y una importante tensión mecánica, debido, por una parte, a las comparativamente bajas temperaturas de deflexión térmica ofrecidas por las resinas termoendurecibles tradicionales y, por otra parte, a las propiedades mecánicas inferiores resultantes del uso de resinas diseñadas para proporcionar una alta densidad de reticulación con el fin de alcanzar una alta HDT.
- 35 **[0007]** Además, las propiedades mecánicas de dichas resinas curables cuando se combinan con un componente de refuerzo como una fibra, son difíciles de predecir. Por ejemplo, una resina que tiene una HDT conveniente puede poseer, cuando se refuerza, una insuficiente resistencia a la tracción y la flexión para que sea útil para formar artículos conformados, especialmente si estos artículos deben someterse a cargas importantes.
- 40 **[0008]** En consecuencia, sigue existiendo la necesidad en la técnica de resinas termoendurecibles con valores de HDT superiores a 200°C, que puedan curarse, como es habitual con tales productos, mediante un procedimiento de copolimerización de radicales libres y que puedan usarse para producir artículos reforzados que tengan buenas propiedades mecánicas. En particular, sigue existiendo la necesidad de resinas termoendurecibles que muestren una serie de propiedades convenientes de tracción y flexión (en particular, resistencia a la tracción y flexión, módulo y deformación a rotura) que harían posible su uso como sustitutos de materiales tradicionales como los metales.
- 45 **[0009]** El documento WO-03/052.011 proporciona composiciones de recubrimiento resistente a la abrasión que incluyen un monómero multifuncional relativamente rígido y un monómero difuncional relativamente flexible; un ejemplo de monómero multifuncional es un (met)acrilato de uretano hexafuncional. El documento US-2004/0.235.977 desvela una formulación curable por UV para reparación de materiales compuestos que comprende un oligómero acrílico, un monómero acrílico y un fotoiniciador.
- 50

[0010] Sorprendentemente, el autor de la presente invención ha encontrado que el doble requisito de alta HDT y buenas propiedades mecánicas y de tracción puede alcanzarse mediante una resina de isocianato funcionalizado reforzado que comprende el producto de reacción de un isocianato funcionalizado de insaturación etilénica y un monómero de reticulación.

5

[0011] En su forma más general, la presente invención propone que dicha resina termoendurecible reticulada reforzada puede prepararse a partir de un producto de isocianato funcionalizado de insaturación etilénica copolimerizado con un monómero de reticulación adecuado, en la que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos 3 grupos de insaturación etilénica.

10

[0012] Sin pretender estar limitados por la teoría, los autores de la presente invención creen que el suministro de al menos 3 grupos de insaturación etilénica en cada monómero de isocianato produce un monómero de isocianato funcionalizado que reacciona no sólo con el agente de reticulación sino también con otros isocianatos funcionalizados análogamente para formar una red de isocianatos funcionalizados. La resina reticulada resultante no sólo tiene una alta HDT, sino que es especialmente adecuada para refuerzo y, cuando está reforzada, muestra excelentes propiedades frente a tracción y flexión.

15

[0013] Los grupos de insaturación etilénica se proporcionan preferentemente mediante un componente de acrilato o un componente de alilo, y con la máxima preferencia mediante una combinación de componentes de acrilato y alilo tal como se expone anteriormente.

20

[0014] Tal como se expone también anteriormente, los ejemplos de dichas composiciones de triisocianato o poliisocianato funcionalizado, cuando se reticulan y refuerzan, proporcionan una resina que es altamente adecuada para su uso en la preparación de artículos conformados, que tienen alta HDT y excelentes propiedades frente a tracción y flexión.

25

[0015] La presente invención se refiere a composiciones reticuladas, los productos de isocianatos funcionalizados para su uso en dichas composiciones, kits que comprenden dichas composiciones y resinas reticuladas preparadas a partir de dichas composiciones. Además, la presente invención se refiere a procedimientos para preparar dichas composiciones, resinas y artículos, así como al uso de dichas composiciones en esos procedimientos.

30

[0016] En un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición de isocianato funcionalizado reticulable que comprende

35

(1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y

40

al menos un grupo de insaturación etilénica,

en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica,

45

(2) un componente de monómero que comprende al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y seleccionados entre un divinilo o polivinilo superior, un diacrilato o poliácrlato superior y un monómero de dialilo o polialilo superior, y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo, y

50

(3) un componente de refuerzo.

[0017] Dicha composición puede reticularse, normalmente por adición de un iniciador, tal como se expone anteriormente.

55

[0018] La composición contiene un componente de triisocianato o isocianato superior funcionalizado de insaturación etilénica para el cual el autor de la invención ha encontrado que es especialmente eficaz como monómero en una resina que muestra alta HDT y excelentes propiedades frente a tracción y flexión. Dicha composición, que es una combinación de una clase específica de isocianato funcionalizado, un monómero de

reticulación y un componente de refuerzo, reduce o evita los inconvenientes asociados con resinas reforzadas conocidas, es decir, la alta HDT puede sólo conseguirse a expensas de una resina frágil, es decir, con propiedades frente a tracción y flexión deficientes. La composición reticulable es especialmente adecuada para su uso en la formación de artículos conformados, especialmente para su uso como sustituto de materiales tradicionales como metales.

5
[0019] Se prefiere especialmente que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionen de manera que el producto de isocianato funcionalizado tenga al menos cuatro, más preferentemente al menos seis grupos de insaturación etilénica.

10 [0020] Preferentemente el componente de insaturación etilénica es un componente de acrilato y el grupo de insaturación etilénica es un grupo (met)acrilato. A continuación se exponen los componentes de acrilato preferidos.

15 [0021] Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "(met)acrilato(s)" incluye acrilato(s) y metacrilato(s), como es bien conocido en la técnica.

20 [0022] Alternativamente o además, el componente de insaturación etilénica es un componente de alilo y el grupo de insaturación etilénica es el grupo vinilo del grupo alilo. Entre los componentes de alilo preferidos se incluyen alcoholes alílicos funcionalizados, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol alílico propoxilado y éter dialílico de trimetilolpropano (TMPDE). Se prefieren dialilos y alilos superiores, prefiriéndose especialmente TMPDE.

25 [0023] También se prefiere el uso de una combinación de componente de acrilato y componente de alilo. Se prefieren especialmente combinaciones de los componentes preferidos de acrilato y alilo mencionados en la presente memoria descriptiva.

30 [0024] De hecho, lo más preferido es que el componente de insaturación etilénica sea una mezcla de componente de acrilato y componente de alilo. El autor de la presente invención ha encontrado que la combinación de componentes de acrilato y alilo proporciona no sólo alta HDT sino también buenas propiedades mecánicas. Así, de forma adecuada, el producto resultante comprende grupos de uretano obtenidos de componentes de acrilato y alilo.

35 [0025] En configuraciones preferidas especialmente las cantidades de componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el componente de acrilato se use en mayor cantidad que el componente de alilo, basándose en los moles de los componentes de acrilato y alilo respectivos.

40 [0026] En el resto de la presente memoria descriptiva, la presente invención se expone en general en términos en los que el componente de insaturación etilénica es un acrilato (con referencia al producto de reacción con el componente de isocianato como un acrilato de uretano). No obstante, las características preferidas asociadas con dichos componentes de acrilato se aplican preferentemente también, *mutatis mutandi*, a otros componentes de insaturación etilénica, lo que incluye componentes de alilo y especialmente alcoholes alílicos funcionalizados que se mencionan anteriormente (en el caso del uso de componentes de alilo, el producto de reacción con el componente de isocianato es un aliluretano). Además, cualquier referencia de este tipo a un componente de acrilato se aplica también a un combinación de componentes de acrilato y alilo, tal como se prefiere especialmente (en cuyo caso el producto de reacción formado a partir de la reacción con el componente de isocianato es un acrilato de aliluretano).

45 [0027] Así, preferentemente, la composición de este aspecto comprende

(1) un producto de acrilato de uretano que es el producto de la reacción de
50 un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y

55 al menos un grupo (met)acrilato,

en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos de (met)acrilato,

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de

insaturación etilénica, y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo, y

(3) un componente de refuerzo.

5

[0028] Preferentemente, el componente de isocianato funcionalizado de tri(met)acrilato o (met)acrilato superior se forma a partir de la reacción de un diisocianato con un di(met)acrilato o (met)acrilato superior funcionalizado, o el producto de reacción de un triisocianato o isocianato superior con un mono(met)acrilato o (met)acrilato superior.

10

[0029] Así, preferentemente, el producto de acrilato de uretano es el producto de reacción de

(A) un diisocianato y

un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del
15 componente de isocianato y al menos dos grupos (met)acrilato; o

(B) un triisocianato o isocianato superior y

un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del
componente de isocianato y al menos un grupo (met)acrilato.

20

[0030] Se prefiere especialmente que el producto de acrilato de uretano sea el producto de reacción de un triisocianato o isocianato superior y un componente de acrilato que tenga al menos un grupo funcional que sea reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos un grupo (met)acrilato.

25

[0031] Tal como se expone con respecto a los Ejemplos mostrados más adelante, la funcionalización con (met)acrilato de un triisocianato o isocianato superior proporciona un monómero que imparte una excelente combinación de HDT y propiedades frente a tracción y flexión. En particular, se piensa que dicha combinación imparte alta resistencia a la tracción, módulo de tracción y deformación a rotura a la resina curada, mientras se evita asimismo una estructura demasiado frágil, de manera que se consiguen también buenas propiedades frente a la
30 flexión.

[0032] Tal como se observa anteriormente, el componente de insaturación etilénica se proporciona con la máxima preferencia mediante una mezcla de componentes de acrilato y alilo, y de manera que las características preferidas expuestas anteriormente se aplican también a composiciones en las que el componente de insaturación
35 etilénica es dicha mezcla.

[0033] Preferentemente el componente de isocianato es un isocianato no aromático. Preferentemente el componente de isocianato es al menos un compuesto seleccionado entre un isocianato alifático, un isocianato cíclico y un isocianato aromático hidrogenado.

40

[0034] Más generalmente, entre los isocianatos adecuados se incluye al menos un compuesto seleccionado entre diisocianato de hexametileno (HDI) monomérico; diisocianato de isoforona (IPDI), trímeros de HDI y IPDI; diisocianato de difenilmetano hidrogenado (MDI hidrogenado), diisocianato de tolueno hidrogenado (TDI hidrogenado), diisocianato de tetrametilxilileno hidrogenado (TMXDI hidrogenado) y diisocianato de polimetileno-
45 polifenilo hidrogenado (PAPI hidrogenado), así como versiones modificadas de ellos que incluyen diisocianatos dímeros, trímeros, modificados con uretidiona, modificados con urea, modificados con uretano y modificados con alofanato.

[0035] Preferentemente el componente de isocianato es un triisocianato.

50

[0036] De forma adecuada, el componente de isocianato es un trímero o un diisocianato modificado con biuret.

[0037] En particular, el componente de isocianato se selecciona preferentemente entre un trímero o biuret de diisocianato de isoforona, un trímero o biuret de diisocianato de hexametileno, y mezclas de los mismos.

55

[0038] Los trímeros se prefieren especialmente y el componente de isocianato se selecciona preferentemente entre un trímero de diisocianato de isoforona, un trímero de diisocianato de hexametileno, y mezclas de los mismos.

[0039] El trímero más preferido es un trímero de diisocianato de isoforona (t-IPDI).

[0040] El componente de isocianato puede comprender un denominado isocianato de "cadena extendida". Un isocianato de cadena extendida es un isocianato formado a partir de la reacción de un diisocianato o isocianato superior (X) con una molécula "extensora" (Y), comprendiendo la molécula extensora dos o más grupos funcionales que son reactivos con un grupo isocianato, para formar una molécula terminada en isocianato de la forma X-Y-X.

[0041] Puede conseguirse un grado mayor o menor de extensión de cadena, es decir, valores superiores o inferiores de n en X-(Y-X)_n, controlando las cantidades relativas de isocianato (X) y molécula extensora (Y). De forma adecuada n está en el intervalo de 1 a 5. Se prefiere especialmente que n = 1.

[0042] Así, de forma adecuada el diisocianato o isocianato superior (X) se hace reaccionar en exceso con la molécula extensora (Y), de forma adecuada con al menos un exceso 2:1 basándose en los moles de isocianato (X) y molécula extensora (Y).

[0043] De forma adecuada el diisocianato o isocianato superior (X) se selecciona entre los isocianatos expuestos en la presente memoria descriptiva.

[0044] Preferentemente, la molécula extensora es un diol (es decir, el grupo funcional reactivo con el isocianato es un hidroxilo). El diol puede ser un diol simple, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y similares. Alternativamente, el diol puede ser un éter diol (como dietilenglicol o dipropilenglicol), un poliéter diol (por ejemplo, un polietileno o polipropilenglicol), una policaprolactona-diol o un poliéster-diol. Los dioles preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol. Los dioles preferidos especialmente son etilenglicol y polietilenglicol. En el caso del polietilenglicol, preferentemente el Pm es inferior a 1.000, más preferentemente inferior a 500 y más preferentemente todavía inferior a 300. Se prefiere especialmente un Pm en el intervalo 150 a 250.

[0045] Se forma un isocianato de cadena extendida preferido especialmente a partir de la reacción de trímero de diisocianato de isoforona (t-IPDI) y polietilenglicol.

[0046] De forma adecuada, en la reacción entre el componente de isocianato y el componente de acrilato (para formar el producto de acrilato de uretano (1)) no existe reacción entre dos o más componentes de isocianato. Por ejemplo, de forma adecuada no existe reacción entre diisocianatos para formar productos dímeros o trímeros del diisocianato. Análogamente, de forma adecuada no existe reacción entre dos o más productos de acrilato de uretano durante la formación de dicho producto de acrilato de uretano (1). Naturalmente, se aplica lo mismo cuando se usa un componente de alilo, por sí solo o en combinación con un componente de acrilato.

[0047] En cuanto al componente de acrilato (en realidad, en cuanto a un componente de insaturación etilénica, que incluye un componente de alilo), preferentemente el grupo funcional que es reactivo con el grupo isocianato del isocianato es un grupo hidroxilofuncional.

[0048] En el caso en que el componente de acrilato comprende un grupo mono(met)acrilato, preferentemente el componente de acrilato comprende un mono-(met)acrilato mono-hidroxi. Entre los mono(met)acrilatos preferidos especialmente se incluye al menos un compuesto seleccionado entre (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxietilo y similares.

[0049] Mientras un componente de acrilato que tiene un grupo mono(met)acrilato o más de un grupo (met)acrilato puede usarse con triisocianato o isocianatos superiores, preferentemente el componente de acrilato incluye al menos dos grupos (met)acrilato. Así se ayuda a la formación de una red reticulada en la resina acabada y esto contribuye a la combinación de excelentes propiedades frente a tracción y flexión, así como a alta HDT.

[0050] De hecho, generalmente se prefiere que el componente de acrilato comprenda un di(met)acrilato. Más preferentemente, el componente de acrilato es al menos un compuesto seleccionado entre di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

[0051] Con la máxima preferencia, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol (GDMA).

[0052] Así, se prefiere especialmente que el componente de isocianato sea un triisocianato, preferentemente t-IPDI, y que el componente de acrilato sea un di(met)acrilato, preferentemente GDMA.

[0053] En el caso en que el componente de insaturación etilénica sea alilo, una combinación preferida especialmente es triisocianato, preferentemente t-IPDI, y dialilo, preferentemente éter dialílico de trimetilolpropano.

5 **[0054]** Una configuración preferida adicionalmente es aquella en la que el componente de insaturación etilénica es una combinación de acrilato y alilo, preferentemente diisocianato y dialilo. Se prefiere especialmente una combinación de GDMA y TMPDE.

10 **[0055]** El autor de la presente invención ha encontrado que las propiedades de la resina final se mejoran si, tal como se prefiere, el componente de acrilato está presente en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato. Es decir, el número de grupos funcionales reactivo con el grupo isocianato del componente de isocianato (de forma adecuada hidroxilo) es mayor que el número de grupos isocianato.

15 **[0056]** En particular, el componente de hidroxiacrilato está presente preferentemente en al menos el 3%, preferentemente al menos el 5%, de exceso de equivalencia (equivalentes de funcionalidad de hidroxilo con respecto a funcionalidad de isocianato) con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato. Pueden conseguirse mejores resultados todavía si el componente de hidroxiacrilato está presente en al menos el 20% de exceso de equivalencia, más preferentemente al menos el 35% de exceso de equivalencia, con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.

20 **[0057]** En el caso preferido en que el componente de insaturación etilénica sea una combinación de componentes de acrilato y alilo, el exceso estequiométrico referido anteriormente es de forma adecuada un exceso estequiométrico de la cantidad total de componentes de acrilato y alilo con respecto a los grupos isocianato del isocianato.

25 **[0058]** Se prefiere especialmente que, en el caso de una combinación de componentes de acrilato y alilo, el componente de acrilato esté presente en cantidades estequiométricas o subestequiométricas. Se prefieren especialmente las cantidades subestequiométricas. El autor de la presente invención ha encontrado que el suministro del componente de acrilato en una cantidad que es deficiente estequiométricamente con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato ayuda a producir un producto de isocianato funcionalizado que comprende grupos de uretano obtenidos de los componentes de acrilato y de alilo.

30 **[0059]** Se prefiere asimismo que el componente de alilo esté presente también en cantidades subestequiométricas con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.

35 **[0060]** Tal como se expone anteriormente, cuando se prepara el producto de isocianato funcionalizado mediante reacción del componente de isocianato con los componentes de acrilato y alilo, se prefiere que primero se hagan reaccionar el isocianato y los componentes de acrilato (con el componente de acrilato usado de forma adecuada en una cantidad subestequiométrica), seguido por la reacción con el componente de alilo. Si bien cada uno de los componentes de acrilato y alilo se hace reaccionar en cantidades estequiométricas deficientes con respecto al número total de grupos isocianato en el componente de isocianato, la cantidad total de componente de alilo y de acrilato puede estar de hecho en exceso estequiométrico. En dichas formas de realización en las que existe un exceso estequiométrico total de acrilato y componente de alilo con respecto al componente de isocianato, se prefiere que el exceso estequiométrico comprenda un exceso de componente de alilo.

45 **[0061]** En dichos casos, lo adecuado es que el exceso estequiométrico no sea superior al 15%, preferentemente no superior al 10% y de forma adecuada no superior al 5%.

50 **[0062]** Cuando se usa una combinación de componente de acrilato y componente de alilo para funcionalizar el componente de isocianato, se prefiere que las cantidades relativas de componente de acrilato y componente de alilo se seleccionen de manera que al menos la mitad, preferentemente más de la mitad, de los grupos isocianato sean funcionalizados con el componente de acrilato.

[0063] En el caso preferido especialmente en el que el componente de isocianato tiene 3 grupos isocianato, se prefiere que las cantidades relativas de componente de acrilato y componente de alilo se seleccionen de manera que se hagan reaccionar 1,5-2,9 de los grupos isocianato con acrilato y se hagan reaccionar 0,1-1,5 de los grupos isocianato con alilo, más preferentemente 1,75-2,75 con acrilato y 0,25-1,25 con alilo, y con la máxima preferencia 2,0-2,5 con acrilato y 0,5-1,0 con alilo.

[0064] El monómero de reticulación del componente de monómero (2) comprende un monómero de divinilo o polivinilo superior, diacrilato o poliacrilato superior o dialilo o polialilo superior. Entre los monómeros de reticulación adecuados se incluye al menos un compuesto seleccionado entre divinilbenceno (DVB); un (met)acrilato hidroxilo-funcional tal como se expone anteriormente en relación con el componente de acrilato, como di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol; di(met)acrilatos y poli(met)acrilatos funcionales que no tienen un grupo hidroxilo, como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; y versiones etoxiladas o propoxiladas de los (met)acrilatos mencionados anteriormente, como, por ejemplo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano) propoxilado, tri(met)acrilato de glicerol propoxilado y similares.

[0065] El monómero de reticulación puede incluir también al menos un compuesto seleccionado entre ftalato de dialilo y éter tetraalílico de pentaeritritol.

[0066] De forma adecuada al menos parte del monómero de reticulación puede ser proporcionada por el exceso estequiométrico de componente de acrilato. Análogamente, en el caso en que el exceso estequiométrico se proporcione mediante la combinación de componentes de acrilato y alilo, al menos parte del monómero de reticulación puede ser proporcionada por el exceso de los componentes de acrilato y alilo.

[0067] El componente de monómero (2) incluye también al menos un monómero diluyente reactivo, comprendiendo el monómero diluyente reactivo un grupo de insaturación etilénica. Dicho monómero diluyente reactivo puede ser copolimerizado con el producto de acrilato de uretano usando polimerización de radicales libres. Dicho monómero diluyente reactivo no es un monómero de reticulación.

[0068] Entre los ejemplos preferidos de un monómero diluyente reactivo que comprende un grupo de insaturación etilénica se incluyen estireno, metilestireno, etilestireno, estireno halogenado y viniltolueno. Dichos monómeros pueden añadirse a la composición de reactivo que comprende el componente de isocianato y el componente de acrilato (es decir, antes de la reacción), por ejemplo, para reducir la viscosidad durante la reacción para formar el producto de acrilato de uretano.

[0069] De forma adecuada parte monómero diluyente reactivo puede ser proporcionada también por el exceso estequiométrico de componente de acrilato. Análogamente, en el caso en que el exceso estequiométrico se proporcione por la combinación de componentes de acrilato y alilo, parte del monómero diluyente reactivo puede ser proporcionada por el exceso de los componentes de acrilato y alilo.

[0070] El componente de monómero comprende más de un monómero; al menos un monómero diluyente reactivo que tiene un enlace de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo y al menos un monómero de reticulación que tiene dos o más enlaces de saturación etilénica.

[0071] Preferentemente, el componente de monómero comprende estireno y al menos uno entre divinilbenceno y un acrilato que tiene al menos dos grupos (met)acrilato. Preferentemente se incluyen los tres monómeros. De forma adecuada el componente de monómero comprende un alilo que tiene al menos dos grupos alilo además del o como alternativa al acrilato.

[0072] En una composición preferida especialmente, el componente de monómero comprende GDMA, estireno y DVB. Preferentemente el componente de monómero consiste sustancialmente en, más preferentemente consiste esencialmente en, y más preferentemente todavía consiste en GDMA, estireno y DVB.

[0073] En una composición adicional preferida especialmente, el componente de monómero comprende TMPDE, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, estireno y DVB. Preferentemente el componente de monómero sustancialmente consiste en, más preferentemente consiste esencialmente en, y más preferentemente todavía consiste en TMPDE, dimetacrilato de 1,3-butanodiol (BGDMA), estireno y DVB.

[0074] El autor de la presente invención ha encontrado también que en el caso en que el componente de monómero comprende una combinación de monómeros, la relación de pesos de los monómeros respectivos puede influir en las propiedades de la resina final. Así, en la composición preferida en la que el componente de monómero comprende dimetacrilato de glicerol, estireno y divinilbenceno, se prefiere especialmente que la relación de pesos de

los tres monómeros sea aproximadamente 2:3:3, para la cual se ha encontrado que contribuye a una alta HDT así como a excelentes propiedades frente a tracción y flexión. Otra relación de pesos preferida de los tres monómeros es de aproximadamente 3:3,5:3,5.

5 **[0075]** En las formas de realización preferidas en las que el componente de monómero comprende TMPDE y BGDMA en lugar de GDMA, las relaciones son las mismas que las expuestas anteriormente (con TMPDE y BGDMA ocupando el lugar de GDMA).

10 **[0076]** Más generalmente, en lo que respecta a las cantidades relativas del monómero diluyente reactivo y el monómero de reticulación, la relación, en términos del % en peso basado en el peso total de monómero diluyente reactivo y monómero de reticulación, entre el monómero diluyente reactivo y el monómero de reticulación (que incluye cualquiera de dicho monómero diluyente reactivo y/o monómero de reticulación proporcionado por el exceso estequiométrico del componente de acrilato o combinación de componentes de acrilato y alilo) está preferentemente en el intervalo de 10:90 a 50:50. Más preferentemente la relación está en el intervalo de 25:75 a 45:55. Con la
15 máxima preferencia la relación está en el intervalo de 35:65 a 40:60.

[0077] En el caso de una composición que comprende un di(met)acrilato (preferentemente dimetacrilato de glicerol) como componente de acrilato y divinilbenceno como monómero de reticulación, la relación está preferentemente en el intervalo de 25:75 a 45:55, más preferentemente la relación está en el intervalo de 35:65 a
20 40:60. Una relación preferida especialmente es de aproximadamente 37:63. Otra relación preferida es de aproximadamente 35:65.

[0078] De forma adecuada al menos el 10% en peso del peso total de monómero diluyente reactivo y monómero de reticulación es proporcionado por el exceso estequiométrico del componente de acrilato, más
25 preferentemente al menos el 15% en peso, más preferentemente al menos el 20% en peso, con la máxima preferencia al menos el 25% en peso. Se prefiere especialmente que aproximadamente el 26% en peso sea proporcionado por el exceso estequiométrico del componente de acrilato. Tal como se observa anteriormente, el exceso estequiométrico puede ser proporcionado por la combinación de componentes de acrilato y alilo.

30 **[0079]** Así, tal como se observa anteriormente, en el caso de una composición que comprende dimetacrilato de glicerol, estireno y divinilbenceno, las relaciones porcentuales en peso preferidas son de aproximadamente 25:37,5:37,5. También se prefieren relaciones porcentuales en peso de aproximadamente 30:35:35.

[0080] Análogamente, las cantidades relativas del producto de acrilato de uretano (que, tal como se observa
35 anteriormente, puede también ser un aliluretano o un acrilato de aliluretano) y el componente de monómero (monómero de reticulación y monómero diluyente reactivo) puede influir también en las propiedades frente a tracción y flexión de la resina reticulada. Preferentemente la relación de producto entre acrilato de uretano y componente de monómero, en términos del % en peso basado en el peso total de producto de acrilato de uretano y componente de monómero, está en el intervalo de 80:20 a 20:80. Más preferentemente la relación está en el intervalo de 70:30 a
40 30:70, más preferentemente de 65:35 a 35:65 y con la máxima preferencia en el intervalo de 60:40 a 40:60.

[0081] El componente de refuerzo comprende preferentemente fibra u otro material alargado como, por ejemplo, hebras, cintas, hilos, nanofibras o tubos.

45 **[0082]** Preferentemente las fibras u otro material elongado están compuestas por material inorgánico. Entre los ejemplos de fibras inorgánicas adecuadas se incluyen fibras de vidrio y fibras de boro.

[0083] Alternativamente o además, pueden usarse fibras orgánicas, como fibras de carbono y fibras de kevlar (a veces llamadas también de aramida).

50 **[0084]** También son adecuadas fibras naturales como fibras celulósicas, que incluyen fibra de cáñamo, fibra de sisal, fibra de yute, fibra de cáñamo de la India y fibras de papel.

[0085] Preferentemente las fibras son fibras cortadas. Preferentemente las fibras son fibras no tejidas como, por ejemplo, un fieltro no tejido.

[0086] Entre los ejemplos de las denominadas nanofibras se incluyen nanofibras de grafito, nanofibras de carburo de silicio, nitruro de silicio y similares.

[0087] Entre los hilos apropiados se incluyen hilos metálicos, especialmente hilos metálicos de alta resistencia e hilos de tungsteno.

[0088] Los nanotubos de carbono son un componente de refuerzo preferido en la forma de un tubo.

[0089] Sin embargo, el componente de refuerzo puede estar también en otras formas. Por ejemplo, el vidrio puede incorporarse también como copos de vidrio. Pueden usarse también filtros de partículas a modo de refuerzo, con ejemplos como partículas de arcilla y partículas de nanoescala como nanosílice, nano-óxido de titanio y nano-plata.

[0090] Preferentemente el componente de refuerzo comprende fibras.

[0091] Más preferentemente el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio, con la máxima preferencia fibras de vidrio cortadas en la forma de fieltro de hilos cortados. Dicho fieltro de hilos cortados puede ser del tipo de unión por emulsión o unión en polvo.

[0092] Preferentemente el componente de refuerzo está presente en una cantidad de al menos el 10% en peso o más, basado en el peso total de la resina reforzada final. Más preferentemente, el componente de refuerzo está presente en una cantidad de al menos el 20% en peso, más preferentemente al menos el 30% en peso y con la máxima preferencia al menos el 35% en peso.

[0093] En una composición preferida especialmente, el componente de refuerzo es fibra de vidrio y está presente en una cantidad de al menos el 30% en peso, más preferentemente al menos el 35% en peso.

[0094] Además del componente de refuerzo, la composición de acrilato de uretano puede incluir también rellenos y/u otros aditivos convencionales.

[0095] Preferentemente la composición incluye también un inhibidor, para prevenir una reacción no deseada o prematura de los radicales libres. Entre los inhibidores adecuados se incluyen las quinonas. Entre los ejemplos preferidos especialmente se incluyen 1,4-naftaquinona, 1,4-benzoquinona, hidroquinona y mezclas de los mismos.

[0096] Tal como se expone anteriormente, las resinas curadas de la presente invención, que incluyen las formadas a partir de las composiciones de la presente invención, tienen preferentemente una HDT de al menos 200°C, tal como se mide según el protocolo descrito en los Ejemplos. Más preferentemente tienen una HDT de al menos 210°C y con la máxima preferencia al menos 220°C.

[0097] En la práctica, una composición reticulable adaptada para su uso con un componente de refuerzo puede ser suministrada a los usuarios finales al cual se añade a continuación el componente de refuerzo deseado. No obstante, dicha composición contiene la combinación de producto de isocianato funcional y monómero de reticulación tal como se expone anteriormente.

[0098] En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de isocianato funcionalizado reticulable que comprende

(1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de insaturación etilénica que tiene

al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica,

en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) un componente de monómero que comprende al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y seleccionados entre un divinilo o polivinilo superior, un diacrilato o poliácrlato superior y un monómero de dialilo o polialilo superior y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo.

[0099] Tal como se expone anteriormente, el isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

5

[0100] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona una composición de acrilato de uretano que comprende

(1) un producto de acrilato de uretano que es el producto de la reacción de

10

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato, y

15

(2) un componente de monómero que es copolimerizable con el producto de acrilato de uretano, en el que el componente de monómero incluye al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo.

20

[0101] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona una composición de un acrilato de aliluretano que comprende

25 (1) un producto de acrilato de aliluretano que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

(i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y

30

(ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

35

(2) un componente de monómero que es copolimerizable con el producto de acrilato de uretano, en el que el componente de monómero incluye al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo.

40

[0102] Las características opcionales y preferidas del primer aspecto y otro aspecto cualquiera de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos. Tal como se expone anteriormente, la presente invención se refiere también a un producto de isocianato funcionalizado para su uso en una composición de la presente invención. Un isocianato funcionalizado preferido especialmente es el basado en el producto de reacción de un trímero de diisocianato de isofozona y un di(met)acrilato o (met)acrilato superior. Además, ese exceso estequiométrico del (met)acrilato puede aportar propiedades mejoradas en la resina final.

45

50 **[0103]** Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de

un trímero de diisocianato de isofozona; y

un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos dos grupos de insaturación etilénica, en el que el producto de isocianato funcionalizado se obtiene a partir de una mezcla de reacción en la que el componente de insaturación etilénica está en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del trímero.

55

[0104] En una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un producto de acrilato de

uretano que es el producto de la reacción de

un trímero de diisocianato de isoforona; y

un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del
5 componente de isocianato, y al menos dos grupos (met)acrilato, en el que el producto de acrilato de uretano se
obtiene a partir de una mezcla de reacción en la que el componente de acrilato está en exceso estequiométrico con
respecto a los grupos isocianato del trímero.

[0105] Preferentemente el componente de acrilato es dimetacrilato de glicerol.

10

[0106] Las características opcionales y preferidas del primer aspecto y cualquier otro aspecto de la presente
memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, al presente aspecto.

[0107] La presente invención se refiere también a kits que comprenden los diversos componentes necesarios
15 con el fin de someter a las composiciones a curado/reticulación.

[0108] Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un kit que comprende

(A) una composición de isocianato funcionalizado que comprende

20

(1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo
25 isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de
isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato
funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) un componente de monómero que comprende al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos
30 grupos de insaturación etilénica y seleccionados entre un divinilo o polivinilo superior, un diacrilato o poliácrlato
superior y un monómero de dialilo o polialilo superior y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un
grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

35

(B) un componente de refuerzo.

[0109] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es
proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y
40 con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

[0110] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un kit que comprende

(A) una composición de acrilato de uretano que comprende

45

(1) un producto de acrilato de uretano que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del
50 componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el
componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos
(met)acrilato, y

(2) un componente de monómero que comprende al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos
55 grupos de insaturación etilénica y seleccionados entre un divinilo o polivinilo superior, un diacrilato o poliácrlato
superior y un monómero de dialilo o polialilo superior y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un
grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

(B) un componente de refuerzo.

[0111] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona un kit que comprende

5

(A) una composición de un acrilato de aliluretano que comprende

(1) un producto de acrilato de aliluretano que es el producto de la reacción de

10 un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

(i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y

15 (ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

20 (2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

25

(B) un componente de refuerzo.

[0112] De forma adecuada el kit comprende además (C) un iniciador para iniciar la reticulación del producto de acrilato de uretano. Así, el iniciador es un iniciador de radicales libres, es decir, proporciona una fuente de radicales libres para iniciar la polimerización de radicales libres.

30

[0113] Preferentemente el iniciador incluye al menos un compuesto seleccionado entre un peróxido, una sal metálica y una amina.

35 **[0114]** Preferentemente el peróxido se selecciona entre peróxido de metiletilcetona, perbenzoato de t-butilo (por ejemplo, disponible como Trigonox C de Akzo Nobel).

[0115] Además, puede usarse peróxido de benzoilo o peróxido de ciclohexanona con un acelerador de aminas como dimetil- o dietil-anilina.

40

[0116] Preferentemente la sal metálica es octoato de cobalto.

[0117] Preferentemente el iniciador comprende peróxido de metiletilcetona y octoato de cobalto.

45 **[0118]** Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.

[0119] En un kit preferido especialmente, el componente de isocianato es un trímero de diisocianato de isoforona, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol, el componente de monómero comprende 50 divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol y estireno, y el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio.

[0120] La presente invención se refiere también a resinas reticuladas, es decir, resinas reticuladas de las composiciones descritas anteriormente.

55 **[0121]** Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una resina reticulada que comprende

(A) el producto de reacción reticulado de

(1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que tiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

(B) un componente de refuerzo.

15

[0122] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

20 **[0123]** Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona una resina reticulada que comprende

(A) el producto de reacción reticulado de

25 (1) un producto de acrilato de uretano que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato, y

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que tiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

(B) un componente de refuerzo.

40

[0124] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona una resina reticulada que comprende

(A) el producto de reacción reticulado de

45 (1) un producto de acrilato de aliluretano que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

(i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y

(ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

(B) un componente de refuerzo.

5

[0125] Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.

[0126] En una resina reticulada preferida especialmente, el componente de isocianato es un trímero de diisocianato de isofozona, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol, el componente de monómero comprende divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol y estireno, y el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio.

[0127] Preferentemente la resina reticulada está en la forma de un artículo conformado.

15

[0128] La presente invención se refiere también a artículos compuestos, especialmente laminados, preparados a partir de las composiciones reforzadas descritas en la presente memoria descriptiva.

[0129] Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo compuesto que comprende al menos dos capas de material polimérico, en el que al menos una de las capas comprende una resina de isocianato funcionalizado reticulada, estando la resina de isocianato funcionalizado reticulada formada a partir de

(A) el producto de reacción reticulado de

25 (1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

35

y

(B) un componente de refuerzo.

40

[0130] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

[0131] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un artículo compuesto que comprende al menos dos capas de material polimérico, en el que al menos una de las capas comprende una resina de acrilato de uretano reticulada, estando la resina de acrilato de uretano reticulada formada a partir de

(A) el producto de reacción reticulado de

50

(1) un producto de acrilato de uretano que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato, y

55

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de

insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

y

5

(B) un componente de refuerzo.

[0132] En un aspecto relacionado la presente invención proporciona un artículo compuesto que comprende al menos dos capas de material polimérico, en el que al menos una de las capas comprende una resina de acrilato de aliluretano reticulada, estando la resina de acrilato de aliluretano reticulada formada a partir de

10

(A) el producto de reacción reticulado de

15

(1) un producto de acrilato de aliluretano que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

20

(i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y

(ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

25

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo;

30 y

(B) un componente de refuerzo.

[0133] Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.

35

[0134] Preferentemente el artículo compuesto es un laminado.

[0135] Preferentemente la composición de la segunda capa del artículo compuesto es diferente de la primera capa.

40

[0136] No obstante, preferentemente, la segunda capa comprende también un acrilato de uretano reticulado o un acrilato de aliluretano reticulado formado a partir del producto de reacción (A). De forma adecuada, la segunda capa no incluye un componente de refuerzo.

45

[0137] Preferentemente el artículo compuesto comprende al menos 3 capas, más preferentemente al menos 4 capas.

[0138] Cada capa puede comprender en sí más de una capa. Por ejemplo una capa reforzada con fibra de vidrio puede comprender dos o más capas de resina reforzada con fibra de vidrio. Dicha configuración puede producirse disponiendo el componente de refuerzo, por ejemplo, fibras de vidrio, en una serie de capas y a continuación sometiendo la resina a reticulación. Alternativamente, pueden construirse múltiples capas mediante la aplicación y a continuación la reticulación de cada capa.

50

[0139] La presente invención se refiere también a procedimientos para preparar los productos, composiciones, resinas y artículos compuestos descritos en la presente memoria descriptiva.

55

[0140] Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de isocianato funcionalizado reticulable, comprendiendo el procedimiento las etapas de

- (1) conformado de un producto de isocianato funcionalizado a partir de la reacción de un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- 5 un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica;
- 10 (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica; y
- (3) adición de un componente de refuerzo a la mezcla de (1) y (2).
- 15 **[0141]** Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.
- [0142]** Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para
- 20 preparar una composición reticulable de acrilato de uretano, comprendiendo el procedimiento las etapas de
- (1) formación de un producto de acrilato de uretano a partir de la reacción de un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- 25 un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato;
- 30 (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica; y
- (3) adición de un componente de refuerzo a la mezcla de (1) y (2).
- 35 **[0143]** En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición reticulable de acrilato de aliluretano, comprendiendo el procedimiento las etapas de
- (1) formación de un producto de acrilato de aliluretano a partir de la reacción de
- 40 un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- (i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y
- (ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del
- 45 componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,
- en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y
- 50 (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica; y
- (3) adición de un componente de refuerzo a la mezcla de (1) y (2).
- 55 **[0144]** Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.
- [0145]** En formas de realización en las que el componente de insaturación etilénica es una combinación de componentes de acrilato y alilo, preferentemente la etapa de (1) formación de un producto de acrilato de aliluretano

comprende la reacción del componente de isocianato con el componente de acrilato para formar un acrilato de uretano y a continuación la reacción del acrilato de uretano con el componente de alilo para formar el acrilato de aliluretano.

- 5 **[0146]** De forma adecuada el componente de acrilato se usa en cantidades subestequiométricas, tal como se observa anteriormente. Preferentemente la reacción del componente de isocianato con el componente de acrilato es efectuada hasta que el contenido de isocianato no es inferior al 2%. En otras palabras, preferentemente el producto de acrilato de uretano que se hace reaccionar posteriormente con el componente de alilo tiene un contenido de isocianato no inferior al 2%.
- 10 **[0147]** Tal como se expone anteriormente, el componente de monómero incluye, además del monómero de reticulación, un monómero diluyente reactivo que tiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo.
- 15 **[0148]** Además, en este aspecto, el monómero diluyente reactivo se añade de forma adecuada a la mezcla de reacción del componente de isocianato y el componente de acrilato (o combinación de componentes de acrilato y alilo). En otras palabras se añade a la composición antes de o durante la reacción del componente de isocianato y el componente de acrilato (o combinación de componentes de acrilato y alilo).
- 20 **[0149]** Así, el procedimiento incluye preferentemente la etapa adicional de añadir el componente de monómero que comprende un monómero diluyente reactivo a la mezcla de reacción del componente de isocianato y el componente de acrilato.
- [0150]** Se ha encontrado que dicho monómero diluyente reactivo puede reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, ayudando con ello a llevar la reacción más cerca de la terminación. Además, el monómero diluyente reactivo puede ser incorporado así posteriormente en el polímero de acrilato de uretano por polimerización de radicales libres, preferentemente al mismo tiempo que el monómero de reticulación reacciona para reticular el producto de acrilato de uretano.
- 30 **[0151]** En un procedimiento preferido especialmente, el componente de isocianato es un trímero de diisocianato de isofoforona, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol, el componente de monómero comprende divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol y estireno, y el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio.
- 35 **[0152]** Preferentemente el estireno se añade a la mezcla de reacción del trímero de diisocianato de isofoforona y el dimetacrilato de glicerol.
- [0153]** En formas de realización preferidas especialmente el procedimiento comprende las etapas de:
- 40 (1) hacer reaccionar t-IPDI con GDMA, siendo el GDMA usado en una cantidad subestequiométrica;
 (2) hacer reaccionar el producto resultante de acrilato de uretano con TMPDE;
 (3) añadir BGDMA y DVB al componente resultante de acrilato de aliluretano; y
 (4) añadir un componente de refuerzo.
- 45 **[0154]** De forma adecuada las etapas de la reacción (1) y (2) tienen lugar en presencia de estireno (es decir, preferentemente la etapa (1) incluye el suministro de estireno) que, a continuación, se hace reaccionar preferentemente en una etapa de reticulación posterior.
- [0155]** En el caso en que el componente de insaturación etilénica sea un componente de acrilato (es decir, no una mezcla de componentes de acrilato y alilo) se prefiere en algunas formas de realización que el componente de acrilato se proporcione en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.
- 50 **[0156]** En dichos casos, el componente de hidroxiacrilato está presente preferentemente en al menos el 5% de exceso de equivalencia (equivalentes de funcionalidad de hidroxilo con respecto a funcionalidad de isocianato) con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato. Pueden conseguirse resultados todavía mejores si el componente de hidroxiacrilato está presente en al menos el 20% en exceso de equivalencia, más preferentemente al menos el 35% en exceso de equivalencia, con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.

- [0157]** De forma adecuada el componente de isocianato y el componente de acrilato se hacen reaccionar a una temperatura comprendida en el intervalo 50°C a 100°C, más preferentemente de 70 a 90°C. De la forma más adecuada, el componente de isocianato y el componente de acrilato se hacen reaccionar a una temperatura comprendida en el intervalo de 80 a 85°C. Naturalmente, tal como se explica anteriormente, estos intervalos se aplican también a formas de realización en las que el componente de insaturación etilénica es proporcionado por una mezcla de componentes de alilo y de acrilato.
- [0158]** Preferentemente la reacción entre el componente de isocianato y el componente de acrilato (o combinación de componentes de alilo y de acrilato) prosigue hasta que el contenido de isocianato es inferior al 1%, preferentemente inferior al 0,5% (según se mide de acuerdo con el procedimiento expuesto más adelante en relación con los Ejemplos).
- [0159]** De forma adecuada, el procedimiento incluye la adición de un catalizador para catalizar la reacción en la etapa (1), es decir, la reacción entre el componente de acrilato y el componente de isocianato.
- [0160]** Un catalizador preferido es una sal metálica, más preferentemente un carboxilato metálico. Se prefieren los catalizadores de estaño, especialmente dilaurato de dibutilestaño.
- [0161]** En un aspecto adicional relacionado, la presente invención también proporciona el uso de una composición de isocianato funcionalizado tal como se define en la presente memoria descriptiva en un procedimiento de preparación de una composición de isocianato funcionalizado reticulable que comprende un componente de refuerzo tal como se define en la presente memoria descriptiva.
- [0162]** Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.
- [0163]** Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición de acrilato de uretano o una composición de un acrilato de aliluretano tal como se define en la presente memoria descriptiva en un procedimiento de preparación de una composición reticulable de acrilato de uretano o una composición reticulable de acrilato de aliluretano que comprende un componente de refuerzo tal como se define en la presente memoria descriptiva.
- [0164]** Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, al presente aspecto.
- [0165]** Tal como se expone anteriormente, las composiciones suministradas a los fabricantes que deseen preparar una resina reforzada de la presente invención pueden no incluir el componente de refuerzo, que puede ser añadido posteriormente por los fabricantes. Así, la presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar una composición de isocianato funcionalizado que puede usarse con un componente de refuerzo.
- [0166]** Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de isocianato funcionalizado, comprendiendo el procedimiento las etapas de
- (1) conformado de un producto de isocianato funcionalizado a partir de la reacción de
- un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- un componente de insaturación etilénica que tiene
- al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y
- (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica.
- [0167]** Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es

proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

[0168] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de acrilato de uretano, comprendiendo el procedimiento las etapas de

(1) conformado de un producto de acrilato de uretano a partir de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

10 un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato, y

15 (2) adición a la mezcla de reacción o producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica.

[0169] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de un acrilato de aliluretano, comprendiendo el procedimiento las etapas de

20

(1) conformado de un producto de acrilato de aliluretano a partir de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

25 (i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y

(II) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

30 en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

(2) adición a la mezcla de reacción o producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica.

35

[0170] Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.

[0171] En un procedimiento preferido especialmente, el componente de isocianato es un trímero de diisocianato de isoforona, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol, el componente de monómero comprende divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol y estireno, y el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio.

[0172] A la mezcla de reacción del componente de isocianato y el componente de acrilato se añade preferentemente estireno.

45

[0173] En un aspecto adicional relacionado, la presente invención también proporciona el uso de una composición de isocianato funcionalizado tal como se define en la presente memoria descriptiva en un procedimiento de preparación de una composición de isocianato funcionalizado reticulable tal como se define en la presente memoria descriptiva a la que puede añadirse un componente de refuerzo.

50

[0174] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

55

[0175] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición de acrilato de uretano o una composición de un acrilato de aliluretano tal como se define en la presente memoria descriptiva en un procedimiento de preparación de una composición reticulable de acrilato de uretano o una composición reticulable de acrilato de aliluretano tal como se define en la presente memoria descriptiva a la que

puede añadirse un componente de refuerzo.

[0176] Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, al presente aspecto.

5

[0177] La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar una resina reticulada reforzada.

[0178] Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una resina reticulada reforzada de isocianato funcionalizado, comprendiendo el procedimiento las etapas de

- 10 (1) conformado de un producto de isocianato funcionalizado a partir de la reacción de
- un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- 15 un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica;
- 20 (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica;
- (3) adición de un componente de refuerzo a la mezcla de (1) y (2); e
- 25 (4) iniciación de la reacción de reticulación entre el componente de monómero y el producto de isocianato funcionalizado.

[0179] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y

30

con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

[0180] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una resina reticulada reforzada, comprendiendo el procedimiento las etapas de

- 35 (1) conformado de un producto de acrilato de uretano a partir de la reacción de
- un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del
- 40 componente de isocianato, y al menos un grupo acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos acrilato;
- (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica;
- 45 (3) adición de un componente de refuerzo a la mezcla de (1) y (2); e
- (4) iniciación de la reacción de reticulación entre el componente de monómero y el producto de acrilato de uretano.

[0181] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una resina reticulada reforzada, comprendiendo el procedimiento las etapas de

50

(1) conformado de un producto de acrilato de aliluretano a partir de la reacción de

- un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
- 55 (i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y
- (ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y

5 (2) adición al producto de reacción de (1) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica;

(3) adición de un componente de refuerzo a la mezcla de (1) y (2); e

10 (4) iniciación de la reacción de reticulación entre el componente de monómero y el producto de acrilato de aliluretano.

[0182] Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.

15

[0183] En un procedimiento preferido especialmente, el componente de isocianato es un trímero de diisocianato de isofozona, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol, el componente de monómero comprende divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol y estireno, y el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio.

20

[0184] A la mezcla de reacción del componente de isocianato y el componente de acrilato se añade preferentemente estireno.

[0185] Preferentemente el iniciador incluye peróxido de metiletilcetona y octoato de cobalto.

25

[0186] Preferentemente el procedimiento incluye la etapa adicional (5) de curado de la composición de resina. De forma adecuada la etapa de curado de la resina incluye una fase de curado y una fase de poscurado. De forma adecuada la fase de curado tiene lugar a temperatura ambiente. Una duración típica es de 5 a 15 horas. Por ejemplo, la resina puede dejarse curar durante toda la noche.

30

[0187] El autor de la presente invención ha encontrado que una etapa de poscurado puede ser beneficiosa para conseguir alta HDT y buenas propiedades frente a tracción y flexión.

[0188] De forma adecuada, la fase de poscurado comprende calentamiento de la composición de resina a una temperatura superior a 60°C, preferentemente superior a 70°C, más preferentemente superior a 75°C. Una temperatura preferida es de aproximadamente 80°C. Preferentemente la temperatura es no superior a 100°C.

35

[0189] Preferentemente, dicho poscurado a temperatura elevada tiene lugar durante al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas. Una duración preferida es aproximadamente 5 horas.

40

[0190] Preferentemente la etapa de poscurado comprende dos fases de poscurado.

[0191] La segunda fase de poscurado tiene lugar preferentemente a una temperatura superior a 100°C, preferentemente superior a 150°C, más preferentemente superior a 180°C. Una temperatura preferida es de aproximadamente 200°C. Preferentemente la temperatura es no superior a 300°C.

45

[0192] La segunda fase de poscurado tiene lugar durante al menos 1 hora, preferentemente al menos 2 horas. Una duración preferida es de aproximadamente 3 horas.

[0193] Puede usarse cualquier combinación de estas temperaturas y duraciones en una etapa de poscurado de dos fases. Sin embargo, de forma adecuada la primera fase de poscurado tiene lugar a menor temperatura que la segunda fase de poscurado. De forma adecuada, el poscurado durante la primera fase dura más tiempo que la segunda fase.

50

[0194] En una etapa de poscurado preferida, la composición de resina se somete a poscurado en una primera fase a una temperatura comprendida en el intervalo 60 a 100°C durante aproximadamente 5 horas, seguido por poscurado en una segunda fase a una temperatura comprendida en el intervalo de 150 a 300°C durante aproximadamente 3 horas.

55

[0195] En una etapa de curado preferida especialmente, la composición de resina se somete a curado en una primera fase a aproximadamente 80°C durante aproximadamente 5 horas, seguido por curado en una segunda fase a aproximadamente 200°C durante aproximadamente 3 h horas.

5 **[0196]** La presente invención se refiere también a un procedimiento para reticulación de una composición "lista para usar" que comprende un producto de isocianato funcionalizado y un monómero de reticulación. Así, en un aspecto adicional relacionado, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una resina reticulada, comprendiendo el procedimiento las etapas de adición de (i) un componente de refuerzo, y (ii) un iniciador de reticulación a una composición que comprende

10

(1) un producto de isocianato funcionalizado, cuyo producto es el producto de reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

15 un componente de insaturación etilénica que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica; y

20 (2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo.

[0197] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y 25 con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

[0198] Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una resina reticulada, comprendiendo el procedimiento las etapas de adición de (i) un componente de refuerzo, y (ii) un iniciador de reticulación a una composición que comprende

30

(1) un producto de acrilato de uretano, cuyo producto es el producto de reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

35 un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato; y

40 (2) un componente de monómero que comprende un agente de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo.

[0199] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una resina reticulada, comprendiendo el procedimiento las etapas de adición de (i) un componente de refuerzo, y (ii) un 45 iniciador de reticulación a una composición que comprende

(1) un producto de acrilato de uretano, cuyo producto es el producto de reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

50

(i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y

(ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

55

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica; y (2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica.

[0200] Las características opcionales y preferidas del primero y cualquier otro de los aspectos de la presente memoria descriptiva pueden aplicarse también, en solitario o en cualquier combinación, a estos aspectos.

[0201] En un procedimiento preferido especialmente, el componente de isocianato es un trímero de diisocianato de isofoforona, el componente de acrilato comprende dimetacrilato de glicerol, el componente de monómero comprende divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol y estireno, y el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio.

[0202] A la mezcla de reacción de componente de isocianato y componente de acrilato se le añade preferentemente estireno.

[0203] Preferentemente el iniciador incluye peróxido de metiletilcetona y octoato de cobalto.

[0204] La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar un artículo compuesto, preferentemente un laminado.

[0205] Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento de formación de un artículo compuesto que comprende las etapas de

20 (A) formación de una primera capa compuesta por material polimérico, y

(B) formación de una segunda capa que comprende una resina reforzada reticulada de isocianato funcionalizado formada a partir del producto de reacción reticulado de

25 (1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de insaturación etilénica que tiene

30 al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica, en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y (2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica, en el que la resina incluye un componente de refuerzo.

35

[0206] Tal como se expone anteriormente, el producto de isocianato de insaturación etilénica es proporcionado preferentemente por un componente de alilo, más preferentemente por un componente de acrilato, y con la máxima preferencia por una mezcla de componentes de acrilato y alilo.

40 **[0207]** Así, en una parte preferida de este aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de formación de un artículo compuesto que comprende las etapas de

(A) formación de una primera capa de material compuesto por material polimérico, y

45 (B) formación de una segunda capa que comprende una resina reforzada reticulada de acrilato de uretano formada a partir del producto de reacción reticulado de

(1) un producto de acrilato de uretano que es el producto de la reacción de

50 un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y
un componente de acrilato que tiene

al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato,

55 en el que el componente de isocianato y el componente de acrilato se seleccionan de manera que el producto de acrilato de uretano tiene al menos tres grupos (met)acrilato, y

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica, en el que la resina incluye un componente de refuerzo.

[0208] En un aspecto relacionado, la presente invención proporciona un procedimiento de formación de un artículo compuesto que comprende las etapas de

5 (A) formación de una primera capa de material compuesta por material polimérico, y
(B) formación de una segunda capa que comprende una resina reforzada reticulada de acrilato de aliluretano formada a partir del producto de reacción reticulado de

10 (1) un producto de acrilato de aliluretano que es el producto de la reacción de
un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

(i) un componente de acrilato que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo (met)acrilato, y
15 (ii) un componente de alilo que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo alilo,

en el que el componente de isocianato y los componentes de acrilato y alilo se seleccionan de manera que el producto de acrilato de aliluretano tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica, y
20

(2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica, en el que la resina incluye un componente de refuerzo.

[0209] Preferentemente el artículo compuesto es un laminado.
25

[0210] Preferentemente la segunda capa está formada en o es adyacente a la primera capa.

[0211] Preferentemente la segunda capa se forma aplicando una composición de acrilato de uretano que comprende el producto de acrilato de uretano, el componente de monómero y el componente de refuerzo, e
30 iniciando la reacción entre el producto de acrilato de uretano y el componente de monómero.

[0212] Preferentemente el artículo compuesto está formado en un molde. Preferentemente las etapas (A) y/o (B) incluyen la formación de las capas respectivas en un molde.

35 **[0213]** Preferentemente el artículo compuesto es un artículo conformado.

[0214] Cada uno de los aspectos descritos anteriormente puede combinarse con uno, más de uno o la totalidad de los otros aspectos y las características dentro de cada uno de los aspectos pueden combinarse con características de los otros aspectos. Por tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una
40 composición, producto, artículo compuesto, procedimiento o uso que incluye uno, más de uno o la totalidad de los aspectos anteriores.

Descripción de formas de realización de la invención

45 Materiales y procedimientos

[0215] Vestanat T1890/100 es un trímero de diisocianato de isoforona disponible en Degussa GmbH de propiedad exclusiva.

50 **[0216]** Desmodur NZI es una mezcla modificada con uretdiona de los trímeros de diisocianato de isoforona y 1,6-diisocianatohexano, disponible en Bayer AG de propiedad exclusiva.

[0217] Desmodur N100 es un 1,6-diisocianatohexano modificado por biuret disponible en Bayer AG de propiedad exclusiva.

55 **[0218]** Desmodur N3400 es un 1,6-diisocianatohexano modificado por uretdiona disponible en Bayer AG de propiedad exclusiva.

[0219] Fascat 4202HP es un catalizador de reacción con base de estaño disponible en Atofina de propiedad

exclusiva.

[0220] Butanox LPT es un peróxido de metiletilcetona disponible en Akzo Nobel de propiedad exclusiva.

5 **[0221]** La solución Q es una solución del 33% en peso de hidroquinona en dietilenglicol.

[0222] El acelerador G es una solución de octoato de cobalto (ii) en estireno disponible en Scott Bader Company Limited, siendo la concentración de cobalto del 1% en peso.

10 **[0223]** El contenido de isocianato de las mezclas de reacción descritas durante el procesamiento se determina disolviendo una pequeña muestra de la mezcla (0,5 – 1,5 g) en tetrahidrofurano en seco, haciendo reaccionar el isocianato residual con una cantidad dosificada de di-n-butilamina y realizando valoración inversa de la di-n-butilamina sin reaccionar con ácido clorhídrico 0,1 M.

15 **[0224]** Se midió el tiempo de gel de las resinas líquidas descritas a 25°C según el Procedimiento 835C Parte 8 BS2782 (1980) usando un medidor de tiempo de gel Techne como dispositivo de temporización mecanizado. En este procedimiento, 100 g de resina iniciados con Acelerador G al 2% más Butanox LPT al 2% y mantenidas a 25°C durante este tiempo se sometieron a determinación por medio de un émbolo de movimiento vertical accionado por el medidor de tiempo de gel Techne.

20

[0225] Se midieron las viscosidades de cono y placa ICI de las resinas líquidas a 25°C usando un viscosímetro fabricado por Research Equipment (London) Limited, provisto de un cono de 19,5 mm que gira a 750 rpm.

25 **[0226]** Las temperaturas de distorsión térmica se determinaron según el procedimiento de BS EN ISO 75-2 Procedimiento A (1996). En la preparación de las piezas de ensayo según este Procedimiento, las resinas líquidas se sometieron a curado con Acelerador G al 2% en peso más Butanox LPT al 2% en peso, de manera que los especímenes curados se dejan en reposo a temperatura ambiente durante toda la noche antes de someterse a poscurado durante 5 horas a 80°C seguido por 3 horas a 200°C.

30

[0227] Los laminados reforzados con vidrio se prepararon con cuatro capas de fieltro de vidrio de hilos cortados de unión en polvo de 450 gsm (Owens Corning calidad M273A), iniciándose de nuevo la resina con Acelerador G al 2% en peso más Butanox LPT al 2% en peso antes de la extensión de los laminados a mano. Estos laminados se dejaron reposar durante toda la noche a temperatura ambiente para curado, seguido por poscurado durante 5 horas a 80°C, y a continuación 3 horas a 200°C. Las propiedades frente a la tracción de estos laminados se midieron usando el procedimiento de BS EN ISO 527-4 (1997). Las propiedades frente a la flexión se midieron con el procedimiento de BS EN ISO 14125 (1998) Procedimiento A. (Denominándose al fieltro de hilos cortados refuerzo grueso, se usaron especímenes de prueba de 25 mm de anchura, tal como se indica en la Norma para refuerzos gruesos.) El contenido de vidrio se determinó usando el procedimiento de EN 60 (1977).

40

Ejemplo 1

[0228] En un matraz de base redonda con tapa de 5 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 1.419,11 g de Vestanat 1890/100, 791,13 g de estireno y una
45 mezcla de inhibidores consistente en 1,5 g de 1,4-naftaquinona, 0,375 g de 1,4-benzoquinona y 4,5 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 1,2 g de Fascat 4202HP antes de comenzar la adición gota a gota de 2.020,805 g de dimetacrilato de glicerol. Esta etapa de adición duró 85 minutos, manteniéndose la temperatura a entre 80 y 85°C durante este tiempo. La reacción es exotérmica, de manera que la velocidad de adición es un medio por el cual puede conseguirse el mantenimiento de
50 una temperatura de lote constante. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,37%, lo que duró aproximadamente cuatro horas. A continuación se enfrió a menos de 40°C antes de añadir 761,38 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto era una resina líquida que tenía una viscosidad de 4,5 Poise a 25°C, según se midió mediante viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gel de 19,6 minutos.

55

Ejemplo 2

[0229] En un matraz de base redonda con tapa de 2 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 320,224 g de diisocianato de isoforona y una mezcla de

inhibidores consistente en 0,3 g de 1,4-naftaquinona, 0,075 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, bajo un suave flujo de aire, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP antes de comenzar la adición gota a gota de 678,336 g de dimetacrilato de glicerol. Esta etapa de adición duró 65 minutos, manteniéndose la temperatura a entre 80 y 85°C durante este tiempo, empleando de nuevo la variación de la velocidad de adición para controlar la exotermia y mantener una temperatura de lote constante. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,8%. Esto duró aproximadamente 6 1/2 horas, tiempo durante el cual la mezcla se volvió muy viscosa. Por tanto se añadieron 20 g de estireno para mantener la mezcla suficientemente fluida para su agitación. Después de alcanzar el contenido de isocianato requerido, se enfrió el producto y se descargó en un recipiente. Se calentaron 400 g de este producto a 50°C para hacerlo manejable antes de mezclarlo con estireno (116,4 g), seguido por dimetacrilato de glicerol (101,8 g) y divinilbenceno de calidad del 63% (109,1 g) para producir una resina líquida de viscosidad 0,7 Poise (cono y placa ICI) y un tiempo de gel de 17,0 minutos, ambos medidos a 25°C.

15 Ejemplo 3

[0230] En un matraz de base redonda con tapa de 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 252,312 g de Desmodur N3400, 158,263 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,3 g de 1,4-naftaquinona, 0,038 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP antes de comenzar la adición gota a gota de 435,671 g de dimetacrilato de glicerol. Esta etapa de adición duró 50 minutos, manteniéndose la temperatura a entre 80 y 85°C durante este tiempo. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,18%, lo que duró aproximadamente dos horas. A continuación se enfrió a menos de 40°C antes de añadir 152,276 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto de resina líquida tenía una viscosidad de 1,0 Poise a 25°C y un tiempo de gel de 5,7 minutos a la misma temperatura.

Ejemplo 4

[0231] En un matraz de base redonda con tapa de 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 263,881 g de Desmodur NZI, 158,263 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,3 g de 1,4-naftaquinona, 0,038 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP antes de comenzar la adición gota a gota de 424,102 g de dimetacrilato de glicerol. Esta etapa de adición duró 70 minutos, manteniéndose la temperatura a entre 80 y 85°C durante este tiempo. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,28%, lo que duró aproximadamente tres horas. A continuación se enfrió a menos de 40°C antes de añadir 152,276 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto de resina líquida tenía una viscosidad de 1,4 Poise a 25°C y un tiempo de gel a esa temperatura de 6,8 minutos.

Ejemplo 5

[0232] En un matraz de base redonda con tapa de 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 250,859 g de Desmodur N100, 158,263 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,3 g de 1,4-naftaquinona, 0,038 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP antes de comenzar la adición gota a gota de 437,094 g de dimetacrilato de glicerol. Esta etapa de adición duró 50 minutos, manteniéndose la temperatura a entre 80 y 85°C durante este tiempo. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,06%, lo que duró aproximadamente dos horas. A continuación se enfrió a menos de 40°C antes de añadir 152,276 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto de resina líquida tenía una viscosidad de cono y placa de 4,5 Poise a 25°C y un tiempo de gel a esa temperatura de 5,6 minutos.

Ejemplo 6

[0233] En un matraz de base redonda con tapa de 2 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 479,42 g de Vestanat 1890/100, 196,97 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,600 g de 1,4-naftaquinona, 0,150 g de 1,4-benzoquinona y 1,8 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,48 g de

Fascat 4202HP, seguido por 20,41 g de etilenglicol. La reacción exotérmica resultante elevó la temperatura a 120°C, lo que obligó a enfriarla de nuevo por debajo de 85°C. A continuación se encontró que el contenido de isocianato era del 7,4%. Después de esto, se suministró dimetacrilato de glicerol (800,17 g) gota a gota en el matraz durante un periodo de 80 minutos, manteniendo una temperatura en el intervalo 80-85°C durante esta adición. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,14%, lo que duró aproximadamente dos horas. A continuación se enfrió la mezcla a menos de 40°C antes de añadir 500,0 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto era una resina líquida que tenía una viscosidad de 3,3 Poise a 25°C, según se midió mediante viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gel de 37,4 minutos.

10

Ejemplo 7

[0234] En un matraz de base redonda con tapa de 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 226,83 g de Vestanat 1890/100, 98,49 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,300 g de 1,4-naftaquinona, 0,075 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP, seguido por 31,15 g de polietilenglicol (peso molecular medio 200) durante un periodo de 10 minutos. La reacción resultante fue menos vigorosa que la del Ejemplo 6, con lo que la mezcla se mantuvo a 80-85°C durante 30 minutos con el fin de reducir el contenido de isocianato al nivel requerido, en este caso el 6,8%. Después de esto, se suministró dimetacrilato de glicerol (392,02 g) gota a gota en el matraz durante un periodo de 80 minutos, manteniendo una temperatura en el intervalo 80-85°C durante esta adición. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,14%, lo que duró aproximadamente dos horas. A continuación se enfrió la mezcla a menos de 40°C antes de añadir 250,0 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto era una resina líquida que tenía una viscosidad de 4,0 Poise a 25°C, según se midió mediante viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gel de 27,7 minutos.

Ejemplo 8

[0235] En un matraz de base redonda con tapa de 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 282,66 g de Vestanat 1890/100, 158,23 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,300 g de 1,4-naftaquinona, 0,075 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C y se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP. Después de esto, se suministró dimetacrilato de glicerol (176,98 g) gota a gota en el matraz durante un periodo de 20 minutos, manteniendo una temperatura en el intervalo 80-85°C durante esta adición. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 2,53%, lo que duró aproximadamente una hora. A continuación se suministró éter dialílico de trimetilolpropano, calidad del 80%, (90,74 g) gota a gota en el matraz durante un periodo de 25 minutos, siguiendo manteniendo una temperatura entre 80 y 85°C. Después de 4 ½ horas más a esta temperatura, el contenido de isocianato se había reducido al 0,56%. A continuación se enfrió la mezcla a menos de 40°C antes de añadir 137,60 g de dimetacrilato de 1,3-butanodiol y 152,28 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto era una resina líquida que tenía una viscosidad de 2,5 Poise a 25°C, según se midió mediante viscosímetro de cono y placa ICI, y un tiempo de gel de 23,1 minutos.

Ejemplo comparativo C1

45

[0236] En un matraz de base redonda con tapa de 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador de ancla motorizado y sonda de temperatura se cargaron 265,618 g de diisocianato de isoforona, 158,263 g de estireno y una mezcla de inhibidores consistente en 0,3 g de 1,4-naftaquinona, 0,075 g de 1,4-benzoquinona y 0,9 g de Solución Q. Se calentó esta mezcla, con agitación, a una temperatura entre 80 y 85°C. A continuación se añadieron 0,24 g de Fascat 4202HP antes de comenzar la adición gota a gota de 284,762 g de 2-hidroxietilacrilato. Esta etapa de adición duró 35 minutos, manteniéndose la temperatura a entre 80 y 85°C durante este tiempo. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C hasta que el contenido de isocianato hubo descendido al 0,07%, lo que duró aproximadamente tres horas. A continuación se enfrió a menos de 40°C antes de añadir 137,806 g de dimetacrilato de glicerol y 152,036 g de divinilbenceno (calidad del 63%). El producto de resina líquida tenía una viscosidad de 0,7 Poise a 25°C, y un tiempo de gel de 27,3 minutos.

Ejemplo comparativo C2

[0237] Se cargó propilenglicol (40,0 g), dietilenglicol (160,0 g), neopentilglicol (824,0 g), anhídrido maleico

(648,0 g) y anhídrido ftálico (508,0 g) en un matraz de base redonda de 5 litros. A continuación se tapó y se equipó con una columna de fraccionamiento con camisa térmica (camisa mantenida a 103-104°C) cubierta con cabezal de destilación y condensador, sonda de temperatura de termopar, agitador de ancla motorizado y entrada de nitrógeno gaseoso. Se calentó el contenido del matraz, con agitación, llevando la temperatura hasta 210°C con la mayor rapidez posible mientras se dejaba evolucionar la temperatura del destilado (medido mediante un termopar montado en el cabezal de destilación) por debajo de 102°C. Se continuó con la reacción durante 9 horas, sin dejar que la temperatura del matraz se elevara por encima de 210°C y sin dejar que la temperatura del cabezal de destilación se elevara por encima de 102°C. Se muestreó periódicamente la mezcla de reacción para determinación del valor ácido (por valoración con solución de KOH 0,1 M) y de la viscosidad de fusión mediante viscosímetro de cono y placa ICI.

10 Para una viscosidad de fusión de 58 Poise a 100°C, se aplicó un vacío de 25"Hg al matraz y se continuó con la reacción hasta una viscosidad de fusión de 75 Poise a 100°C, momento en el cual el valor ácido era de 27,5 mg de KOH por gramo de muestra. Se enfrió el polímero, se añadieron 0,12 g de mono-terc-butilhidroquinona a 180°C y a continuación se disolvió en 2.000,0 g de dimetacrilato de etilenglicol. La resina de poliéster insaturada así obtenida tenía una viscosidad (cono y placa ICI) de 13 Poise a 25°C.

15

Ejemplo comparativo C3

[0238] Se trata de Crystic VE676, una resina epoxídica de éster de vinilo disponible comercialmente en Scott Bader Company Limited.

20

Ejemplo comparativo C4

[0239] Se trata de Crystic 199, una resina de poliéster isoftálico disponible comercialmente en Scott Bader Company Limited.

25

Ejemplo comparativo C5

[0240] Se trata de Crystic 198, una resina de poliéster ortoftálico disponible comercialmente en Scott Bader Company Limited.

30

[0241] La Tabla I muestra las temperaturas de distorsión térmica de estas diversas resinas después del tratamiento de curado/poscurado descrito anteriormente.

Tabla I

EJEMPLO	HDT (°C)
1	237
2	252
3	244
4	239
5	225
6	246
7	241
8	216
C1	161
C2	190
C3	101
C4	126
C5	109

35

[0242] La Tabla II muestra las propiedades frente a tracción y flexión de los laminados reforzados preparados y sometidos a ensayo, junto con su contenido en vidrio.

Tabla II

EJEMPLO	1	2	6	8	C1	C2	C3	C4	C5
Contenido de vidrio (% en peso)	38,5	39,0	31,9	35,2	37,0	32,5	36,8	33,9	36,6
Propiedades frente a la tracción									
Resistencia (MPa)	121,6	111,7	91,8	100,7	129,5	110,9	149,2	116,5	110,9
Módulo (MPa)	10.636	8.491	7.830	8.580	10.599	8.515	10.186	9.907	9.274
Deformación a rotura (%)	2,16	2,38	2,26	2,36	2,01	1,84	2,05	1,90	1,83
Propiedades frente a la flexión									
Resistencia (MPa)	234,7	250,6	157,7	167,7	270,0	187,4	257,5	227,2	219,4
Módulo (MPa)	7.604	7.902	7.230	7.160	7.336	5.516	7.987	8.316	7.396
Deformación a rotura (%)	3,92	3,81	3,82	4,00	3,66	3,84	3,35	3,05	3,28

[0243] A partir de los resultados de las Tablas 1 y 2 puede observarse que las composiciones de acrilato de uretano y aliluretano de la presente invención proporcionan no sólo una alta HDT sino que también conservan buenas propiedades frente a tracción y flexión. En particular, todos los Ejemplos muestran alta HDT así como buen módulo de flexión y buena deformación a rotura en tracción y flexión.

[0244] De hecho, en algunas formas de realización se consiguen excelentes propiedades frente a tracción y flexión, que son superiores a las de los ejemplos comparativos. En cambio, la composición de acrilato de uretano del Ejemplo comparativo 1 (un producto de acrilato de uretano que tiene sólo dos grupos isocianato) y las composiciones de poliéster de los Ejemplos comparativos 3 a 5 tienen valores de HDT mucho menores, lo que los hace no adecuados para muchas aplicaciones. La resina de poliéster del Ejemplo comparativo 2 tiene una HDT mejor que el Ejemplo comparativo 1, pero las propiedades frente a la flexión, en particular la resistencia y el módulo de flexión, son demasiado bajas para que esta composición sea útil.

[0245] Además, los resultados del Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo 1 muestran que, para el mismo componente de isocianato (IPDI), un cambio en el componente de acrilato de mono(met)acrilato a di(met)acrilato, y la producción con ello de un isocianato funcionalizado que tiene cuatro, en lugar de dos, grupos de insaturación etilénica produce sorprendentemente un incremento muy sustancial en HDT sin comprometer las propiedades frente a tracción y flexión.

[0246] El Ejemplo 6 muestra que una composición de isocianato funcionalizado obtenida de un isocianato de cadena extendida (t-IPDI extendida de etilenglicol) proporciona alta HDT así como propiedades mecánicas útiles. En pruebas relacionadas, el Ejemplo 7 mostró también buenas propiedades mecánicas.

[0247] El Ejemplo 8 muestra que una combinación de acrilato y alilo como componente de insaturación etilénica es especialmente eficaz para conseguir alta HDT sin comprometer las propiedades frente a tracción y flexión.

[0248] Así, las formas de realización de la presente invención proporcionan una combinación de alta HDT y propiedades útiles frente a tracción y flexión.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable que comprende
- 5 (1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de la reacción de un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y un componente de insaturación etilénica que tiene
- 10 al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y al menos un grupo de insaturación etilénica,
- en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica,
- 15 (2) un componente de monómero que comprende al menos un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y seleccionado entre un divinilo o polivinilo superior, un diacrilato o poliácrlato superior y monómero de dialilo o polialilo superior, y al menos un monómero diluyente reactivo que contiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero diluyente reactivo un monómero de vinilo, y
- 20 (3) un componente de refuerzo.
2. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según la reivindicación 1, en la que el componente de insaturación etilénica se selecciona entre (i) un componente de acrilato, (ii) combinaciones de un
- 25 componente de acrilato y un componente de alilo, y (iii) un componente de alilo.
3. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente de isocianato se selecciona entre uno o más de los siguientes (i) a (iv):
- 30 (i) un isocianato no aromático;
- (ii) al menos un compuesto seleccionado entre diisocianato de hexametileno (HDI) monomérico; diisocianato de isofoforona (IPDI), trímeros de HDI y IPDI; diisocianato de difenilmetano hidrogenado (MDI hidrogenado), diisocianato de tolueno hidrogenado (TDI hidrogenado), diisocianato de tetrametilxilileno hidrogenado (TMXDI hidrogenado), diisocianato de polimetileno-polifenilo hidrogenado (PAPI hidrogenado); dímeros y trímeros de diisocianatos, y
- 35 diisocianatos modificados con uretidiona, modificados con uretano y modificados con alofanato;
- (iii) un trímero o un diisocianato modificado con biuret; y
- (iv) un trímero o biuret de diisocianato de isofoforona, un trímero o biuret de diisocianato de hexametileno, y mezclas de los mismos.
- 40 4. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de insaturación etilénica para reacción con el componente de isocianato se selecciona entre uno o más de los siguientes (i) a (iv):
- (i) un componente de insaturación etilénica que incluye al menos dos grupos de insaturación etilénica seleccionados
- 45 entre grupos (met)acrilato, grupos alilo y combinaciones de los mismos;
- (ii) un di(met)acrilato, un dialilo y combinaciones de los mismos;
- (iii) al menos un compuesto seleccionado entre di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol, alcohol alílico, alcohol alílico propoxilado y éter dialílico de trimetilolpropano; y
- 50 (iv) en la que el componente de insaturación etilénica comprende uno o los dos entre dimetacrilato de glicerol y éter dialílico de trimetilolpropano.
5. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de insaturación etilénica está presente en exceso estequiométrico con
- 55 respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato, y en la que el componente de insaturación etilénica está presente en un exceso de al menos el 3% de equivalentes (equivalentes de funcionalidad de hidroxilo con respecto a funcionalidad de isocianato) con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.
6. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones

precedentes, en la que el componente de monómero (2) se selecciona entre uno o más de los siguientes (i) a (vii):

- (i) el monómero de reticulación es al menos un compuesto seleccionado entre divinilbenceno; un di(met)acrilato o poli(met)acrilato superior de funcionalidad hidroxilo, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol; di(met)acrilatos y poli(met)acrilatos funcionales que no tienen un grupo hidroxilo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; y versiones etoxiladas o propoxiladas de los (met)acrilatos mencionados anteriormente, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado y tri(met)acrilato de glicerol propoxilado;
- (ii) el monómero de reticulación es al menos un compuesto seleccionado entre ftalato de dialilo, éter tetraalílico de pentaeritritol y éter dialílico de trimetilolpropano;
- (iii) al menos el 10% en peso del peso total del monómero diluyente reactivo y el monómero de reticulación se proporciona por el exceso estequiométrico de componente de insaturación etilénica;
- (iv) el componente de monómero (2) incluye al menos un monómero diluyente reactivo que es al menos un compuesto seleccionado entre estireno, metilestireno, etilestireno, estireno halogenado y viniltolueno;
- (v) el componente de monómero comprende estireno y al menos uno entre divinilbenceno, un acrilato que tiene al menos dos grupos (met)acrilato y un alilo que tiene al menos dos grupos alilo;
- (vi) el componente de monómero comprende dimetacrilato de glicerol, estireno y divinilbenceno; y
- (vii) el componente de monómero comprende éter dialílico de trimetilolpropano, dimetacrilato de 1,3-butanodiol y divinilbenceno.

7. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación, en términos del % en peso basado en el peso total de monómero diluyente reactivo y monómero de reticulación, entre el monómero diluyente reactivo y el monómero de reticulación está en el intervalo de 10:90 a 50:50.

8. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación entre el producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero (2), en términos del % en peso basado en el peso total de producto de isocianato funcionalizado y componente de monómero, está en el intervalo de 80:20 a 20:80.

9. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de refuerzo comprende al menos un compuesto seleccionado entre fibras, hebras, cintas, hilos, nanofibras y tubos, compuestos preferentemente por material inorgánico.

10. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición, cuando se ha sometido a curado, tiene uno o más entre: (i) una HDT de al menos 200°C, y (ii) una HDT de al menos 210°C.

11. Un kit que comprende

(A) una composición de isocianato funcionalizado que comprende

- (1) un producto de isocianato funcionalizado, y
- (2) un componente de monómero; en el que el producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero (2) son tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

junto con un iniciador para iniciar la reticulación del producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero (2), y

(B) un componente de refuerzo.

12. Un artículo compuesto hecho con una composición de isocianato funcionalizado reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Una resina reticulada que comprende

(A) el producto de reacción reticulado de

(1) un producto de isocianato funcionalizado, y

5 (2) un componente de monómero; en el que el producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero

(3) son tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;

y

10 (B) un componente de refuerzo.

14. Una resina reticulada según la reivindicación 13 en la forma de un artículo conformado.

15. Un procedimiento para preparar una composición de isocianato funcionalizado, comprendiendo el
15 procedimiento las etapas de

(1) conformado de un producto de isocianato funcionalizado a partir de la reacción de

un componente de isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato; y

20 un componente de insaturación etilénica que tiene

al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato, y
al menos un grupo de insaturación etilénica,

25 en el que el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se seleccionan de manera que el producto de isocianato funcionalizado tiene al menos tres grupos de insaturación etilénica,

adición de un monómero diluyente reactivo que tiene un grupo de insaturación etilénica, siendo el monómero
diluyente reactivo un monómero de vinilo, antes de o durante la reacción del componente de isocianato y el
componente de insaturación etilénica, y

30

(2) adición del producto de reacción de (1) un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de
insaturación etilénica, en el que el producto de isocianato funcionalizado y el monómero de reticulación son tal como
se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

35 16. Un procedimiento según la reivindicación 15 que comprende uno o más de los siguientes (i) a (v), en
el que:

(i) el componente de insaturación etilénica se proporciona en exceso estequiométrico con respecto a los grupos
isocianato del componente de isocianato;

40 (ii) el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se hacen reaccionar a una temperatura en
el intervalo 50° a 100°C;

(iii) en la que la reacción entre el componente de isocianato y el componente de insaturación etilénica se continúa
hasta que el contenido de isocianato es inferior al 1%;

45 (iv) se usa un catalizador en la etapa de formación del producto de isocianato funcionalizado y el catalizador es un
carboxilato metálico;

(v) se usa dilaurato de dibutilestaño como catalizador en la etapa de formación del producto de isocianato
funcionalizado.

50 17. Un procedimiento para preparar una resina reticulada, comprendiendo el procedimiento las etapas de
adición de un componente de refuerzo y un iniciador de reticulación a una composición que comprende

(1) un producto de isocianato funcionalizado, y

(2) un componente de monómero;

55 en el que el producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero (2) son tal como se define en
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el procedimiento incluye la etapa adicional de
(5) curado de la composición de resina y opcionalmente uno o más de (i) a (v):

- (i) en el que la etapa de curado de la resina incluye una fase de curado y una fase de poscurado;
 - (ii) en el que la fase de curado tiene lugar a temperatura ambiente;
 - (iii) en el que la duración de la fase de curado es de 5 a 15 horas;
 - 5 (iv) en el que la fase de poscurado comprende el calentamiento de la composición de resina a una temperatura superior a 60°C;
 - (v) en el que la duración de la fase de poscurado es de al menos 2 horas.
19. Una composición de isocianato funcionalizado reticulable que comprende
- 10 un producto de isocianato funcionalizado (1) y un componente de monómero (2) los dos tal como se define en la reivindicación 1, en el que el producto de isocianato funcionalizado (1) es el producto de reacción de un componente de isocianato seleccionado entre un trímero o biuret de diisocianato de isoforona, un trímero o biuret de diisocianato de hexametileno, y mezclas de los mismos; y un componente de insaturación etilénica que incluye al
- 15 menos dos grupos de insaturación etilénica seleccionados entre grupos (met)acrilato, grupos alilo y combinaciones de los mismos,
- y el componente de monómero (2) comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos de insaturación etilénica y al menos un monómero diluyente reactivo seleccionados entre estireno, metilestireno, etilestireno, estireno halogenado y viniltolueno.
- 20
20. Uso de un producto o composición de isocianato funcionalizado tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en un procedimiento de preparación de una composición de isocianato funcionalizado reticulable a la cual puede añadirse un componente de refuerzo.