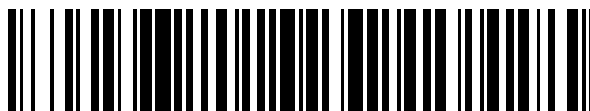


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 453**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2011 PCT/EP2011/071450**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12093006**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2011 E 11796946 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2661459**

54 Título: **Semiproductos compuestos y piezas moldeadas obtenidas a partir de los mismos, así como piezas moldeadas obtenidas directamente a base de (met)acrilatos hidroxifuncionalizados, que se reticulan duroplásticamente por medio de uretdionas**

30 Prioridad:

04.01.2011 DE 102011002418

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

14.11.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMITT, GÜNTER;
REEMERS, SANDRA;
SPYROU, EMMANOUIL;
HEEB, HEIKE;
KOHLSTRUK, STEPHAN;
SCHMIDT, FRIEDRICH GEORG y
GOLLAN, ELKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 589 453 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

Semiproductos compuestos y piezas moldeadas obtenidas a partir de los mismos, así como piezas moldeadas obtenidas directamente a base de (met)acrilatos hidroxifuncionalizados, que se reticulan duroplásticamente por medio de uretdionas

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de preimpregnados de poliuretano y cuerpos moldeados obtenidos a partir de los mismos (componentes compuestos). Para la obtención de preimpregnados, o bien componentes, se mezcla monómeros de (met)acrilato, polímeros de (met)acrilato, monómeros de (met)acrilato hidroxifuncionalizados y/o polímeros de (met)acrilato hidroxifuncionalizados con materiales de uretdiona, y además con aminas aromáticas que aceleran una polimerización radicalaria. Esta mezcla o disolución se aplica según procedimientos conocidos sobre material fibroso, como por ejemplo fibras de carbono, fibras de vidrio o fibras de polímero, y se polimeriza con ayuda de iniciadores, como por ejemplo peróxido de di-benzoilo, a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas. En lugar de una aceleración de amina y un subsiguiente endurecimiento con iniciadores, también se pueden aplicar otros sistemas de endurecimiento a temperatura ambiente conocidos, como por ejemplo sistemas de permaleinato.

Tras polimerización, por ejemplo a temperatura ambiente o hasta 80°C se producen termoplásticos, o bien preimpregnados termoplásticos, que se pueden conformar aun posteriormente. Los componentes de acrilato hidroxifuncionalizados se pueden reticular a continuación con las uretdionas ya presentes en el sistema mediante temperatura elevada. De este modo se pueden generar duroplásticos, o bien componentes compuestos reticulados estables dimensionalmente.

Materiales reforzados con fibras en forma de preimpregnados se emplean ya en muchas aplicaciones industriales debido a su cómodo manejo y a la elevada eficiencia en la elaboración en comparación con la tecnología wet-lay-up alternativa.

Los usuarios industriales de tales sistemas, además de tiempos de ciclo más rápidos y estabilidades al almacenaje más elevadas – también a temperatura ambiente – exigen adicionalmente una posibilidad de cortar los preimpregnados, sin que las herramientas de corte se contaminen con el material de matriz, frecuentemente adhesivo, en el corte y lay-up automatizado de las capas preimpregnadas aisladas.

Diversos procesos de conformado, como por ejemplo el procedimiento de Reaction-Transfer-Moulding (RTM), comprenden la introducción de fibras de refuerzo en un molde, el cierre del molde, la introducción de la formulación de resina reticulable en el molde, y la subsiguiente reticulación de la resina, típicamente mediante alimentación de calor.

Una de las limitaciones de tal proceso es la inserción de las fibras de refuerzo en el molde, relativamente complicada. Las capas aisladas de tejido o tela se deben cortar y adaptar a las diferentes geometrías del molde. Esto puede requerir mucho tiempo, y también ser complicado, en especial si los cuerpos moldeados pueden contener también núcleos de espuma u otro material. En este caso serían deseables refuerzos de fibras moldeables previamente, con manejo sencillo y posibilidades de deformación existentes.

Estado de la técnica

Además de poliésteres, ésteres vinílicos y sistemas epoxi, existe una serie de resinas especializadas en el sector de sistemas de matriz reticulantes. Entre estos cuentan también resinas de poliuretano, que se emplean en especial para la obtención de perfiles compuestos a través de procedimientos de pultrusión debido a su tenacidad, tolerancia a daños y resistencia. Frecuentemente se cita como inconveniente la toxicidad de los isocianatos empleados. No obstante, también se puede considerar crítica la toxicidad de sistemas epoxi y los componentes endurecedores aquí empleados. Esto es válido en especial para sensibilizaciones y alergias conocidas.

Se describen preimpregnados y compuestos obtenidos a partir de los mismos a base de sistemas epoxi, por ejemplo, en los documentos WO 98/50211, EP 309 221, EP 297 674, WO 89/04335 y US 4,377,657. En el documento WO 2006/043019 se describe un procedimiento para la obtención de preimpregnados a base de polvos de resina epoxi-poliuretano. Por lo demás son conocidos preimpregnados a base de termoplásticos pulverulentos como matriz.

En el documento WO 99/64216 se describen preimpregnados y compuestos, así como un método para su obtención, en el que se emplean emulsiones con partículas de polímero tan reducidas que se posibilita la envoltura de fibras aisladas. Los polímeros de partículas tienen una viscosidad de al menos 5000 centipoise, y son

termoplásticos, o bien polímeros de poliuretano reticulados.

En el documento EP 0590702 se describen impregnaciones pulverulentas para la obtención de preimpregnados, en las que el polvo está constituido por una mezcla de un termoplástico y un monómero, o bien prepolímero reactivo. El documento WO 2005/091715 describe igualmente el empleo de termoplásticos para la obtención de preimpregnados.

Preimpregnados con una matriz a base de poliuretanos de 2 componentes (2-K-PUR) son igualmente conocidas. La categoría de 2-K-PUR comprende esencialmente los clásicos sistemas reactivos de poliuretano-resina. En principio se trata de un sistema constituido por dos componentes separados. Mientras que la parte decisiva de un componente es siempre un poliisocianato, como por ejemplo diisocianatos de metilendifenilo polímeros (MDI), en el segundo componente ésta está constituida por polioles, o bien también mezclas de aminas o amina-poliol en desarrollos más recientes. Ambas partes se mezclan entre sí poco antes de la elaboración. Después se efectúa el endurecimiento químico mediante poliadición bajo formación de un retículo de poliuretano, o bien poliurea. Los sistemas de 2- componentes tienen un tiempo de elaboración limitado (período de aplicación, vida útil) tras el mezclado de ambos componentes, ya que la reacción que se establece conduce al aumento de viscosidad paulatino, y finalmente a la gelificación del sistema. En este caso, numerosas magnitudes de influencia determinan el tiempo efectivo de su elaborabilidad: reactividad de reactivos, catálisis, concentración, solubilidad, contenido en humedad, proporción NCO/OH y temperatura ambiente son los más importantes [véase a tal efecto: Lackharze, Stoye/Freitag, editorial Hauser 1996, páginas 210/212]. El inconveniente de preimpregnados a base de tales sistemas 2-K-PUR consiste en que se dispone solo de un tiempo breve de elaboración del preimpregnado para dar un compuesto. Por lo tanto, tales preimpregnados no son estables al almacenaje más de varias horas, ni mucho menos días.

Aparte de la diferente base de agente aglutinante, esmaltes endurecibles por humedad corresponden sensiblemente a sistemas 2K análogos, tanto en su composición, como también en sus propiedades. En principio se emplean los mismos disolventes, pigmentos, cargas y agentes auxiliares. Por el contrario que esmaltes 2K, estos sistemas no toleran ningún tipo de humedad antes de su aplicación por motivos de estabilidad.

En los documentos DE 102009001793.3 y DE 102009001806.9 se describe un procedimiento para la obtención de preimpregnados estables al almacenaje, constituidos esencialmente por A) al menos un soporte fibroso y B) al menos una composición de poliuretano pulverulenta como material de matriz. En este caso, los sistemas pueden presentar también poli(met)acrilatos como agente co-aglutinante o componente de polioliol. En el documento DE 102010029355.5, tales composiciones se introducen en el material fibroso mediante un procedimiento de impregnación en fusión directa, en el documento 102010030234.1 mediante un tratamiento previo con disolventes. El inconveniente de estos sistemas es la alta viscosidad en fusión, o bien el empleo de disolventes, que se deben eliminar entre tanto, o bien también pueden traer consigo inconvenientes desde el punto de vista toxicológico.

Cometido

El cometido de la presente invención, en el contexto del estado de la técnica, era poner a disposición nueva tecnología de preimpregnados que posibilitara un procedimiento más sencillo para la obtención de sistemas preimpregnados manejables sin problemas, es decir, no tóxicos.

En especial era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de preimpregnados, que posibilitara una estabilidad al almacenaje y/o tiempo de elaboración (período de aplicación, vida útil) claramente prolongado frente al estado de la técnica. Además, el manejo de preimpregnados debía estar mejorado o ser al menos comparable frente al estado de la técnica.

Para la obtención de preimpregnados sería ventajoso que la viscosidad de preparados de materiales de matriz no reticulados fuera suficientemente reducida para garantizar una humectación del soporte fibroso con suficiente fracción volumétrica de fibra en la obtención del componente compuesto, pudiendo ser ventajosa también una tixotropía, para poder impedir un derrame de la resina en segmentos del componente verticales.

Solución

Los cometidos se solucionaron por medio de una combinación novedosa de resinas de (met)acrilato con uretdionas. La ventaja de este sistema según la invención consiste en la obtención de un semiproducto/preimpregnado termoplástico conformable, que se reticula durolásticamente en un paso adicional en la obtención de componentes compuestos. La formulación de partida es líquida, y con ello apropiada para la impregnación de material fibroso sin adición de disolventes. Los semiproductos son estables al almacenaje a temperatura ambiente. Las piezas moldeadas producidas disponen de una estabilidad termodimensional elevada en comparación con otros sistemas de poliuretano. En comparación con sistemas epoxi comunes, éstas se distinguen por una flexibilidad más elevada. Además, tales matrices pueden presentar diseño sólido a la luz, y por lo tanto se pueden emplear para la obtención

de piezas de carbón lisas sin esmaltado adicional.

Sorprendentemente se descubrió que se pueden obtener semiproductos compuestos suficientemente impregnados, reactivos y estables al almacenaje al prepararse éstos con la combinación citada anteriormente, constituida por una resina de reacción de (met)acrilato y un componente de isocianato. De este modo se obtiene semiproductos compuestos con propiedades de elaboración al menos iguales, pero también mejoradas frente al estado de la técnica, que se pueden emplear para la obtención de compuestos eficientes para las más diversas aplicaciones en el sector de la industria de construcción, automóviles, aeronautica y cosmonáutica, de técnica energética (instalaciones eólicas) y en construcción de botes y barcos. Las composiciones reactivas empleables según la invención son ecológicas, económicas, presentan buenas propiedades mecánicas, se pueden elaborar fácilmente, y tras endurecimiento se distinguen por una buena estabilidad climática, así como por una proporción equilibrada entre dureza y flexibilidad.

El concepto semiproductos compuestos en el ámbito de esta invención se emplea como sinónimo de los conceptos preimpregnado y chapa orgánica. En el caso de un preimpregnado se trata generalmente de un precursor de componentes compuestos duroplásticos. En el caso de una chapa orgánica se trata normalmente de un correspondiente precursor de componentes compuestos termoplásticos.

Los cometidos se solucionan en especial mediante semiproductos compuestos novedosos, que están constituidos esencialmente por

- A) al menos un soporte fibroso, y
- B) al menos una composición de polímero reactiva o altamente reactiva como material de matriz.

En este caso, la composición de polímero se compone esencialmente de un componente resínico 1 a base de (met)acrilato, que presenta grupos hidroxilo, amina y/o tiol, un componente resínico 2 que contiene iniciador o acelerador, y un componente de isocianato, que contiene di- o poliisocianatos bloqueados internamente y/o con agentes de bloqueo. El componente resínico 1 contiene en este caso un 20 a un 70 % en peso de monómeros de (met)acrilato y un 10 % en peso a un 50 % en peso de prepolímeros.

La proporción cuantitativa de componente resínico 1 respecto a componente de isocianato se sitúa de modo especialmente preferente entre 90 a 10 y 50 a 50.

De modo muy especialmente preferente, el componente resínico 1 y el componente de isocianato se presentan un tal proporción respectivamente que por cada grupo hidroxilo de componente resínico 1 se suprime 0,3 a 1,0, preferentemente 0,6 a 0,9, de modo especialmente preferente 0,45 a 0,55 grupos uretdiona y/o grupos isocianato del componente de isocianato bloqueados externamente.

Respecto a componentes resínicos 1 y 2 existen dos formas de ejecución diferentes. En la primera forma de ejecución, el componente resínico 1 está compuesto al menos por

un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulantes,

un 30 % en peso a un 60 % en peso de monómeros de (met)acrilato,

un 1 % en peso a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 10 a un 40 % en peso de prepolímeros,

un 0 % en peso a un 5 % en peso de aceleradores, y

en caso dado otras sustancias auxiliares.

Simultáneamente, el componente resínico 2 – referido a las cantidades de componente resínico 1 – contiene un 0,5 a un 7,0 % en peso de iniciador, preferentemente un peróxido.

En la segunda forma de ejecución, el componente resínico 1 está compuesto al menos por

un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulantes,

un 30 % en peso a un 60 % en peso de monómeros de (met)acrilato,

un 1 % en peso a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 10 a un 40 % en peso de prepolímeros,

un 0,5 % en peso a un 7,0 % en peso de iniciador, preferentemente un peróxido, y

en caso dado otras sustancias auxiliares.

5 Simultáneamente, el componente resínico 2 en esta forma de ejecución – referido a las cantidades de componente resínico 1 – contiene un 0,1 % en peso a un 5 % en peso de acelerador. En ambas formas de ejecución, en el caso del iniciador se trata preferentemente de peróxido de dilauroilo, permaleinatos y/o peróxido de dibenzoilo, y en el caso del acelerador se trata de una amina terciaria, aromática substituida.

De manera opcional, en el componente resínico 1 puede estar contenido adicionalmente un 0 % en peso a un 20 % en peso, preferentemente hasta un 15 % en peso de (met)acrilatos de uretano.

10 Las composiciones de polímero empleadas según la invención ofrecen una contextura muy conveniente a baja viscosidad, y con ésta también una buena capacidad de impregnación y una excelente estabilidad frente a productos químicos en estado endurecido. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos (por ejemplo IPDI o H₁₂MDI) y mediante el empleo de poli(met)acrilatos funcionalizados según la invención se consigue adicionalmente una buena estabilidad a la intemperie.

15 Los semiproductos compuestos según la invención son además muy estables al almacenaje en condiciones de temperatura ambiente, por regla general varias semanas e incluso meses. Por consiguiente, se pueden elaborar adicionalmente para dar componentes compuestos en cualquier momento. Esta es la diferencia esencial con los sistemas según el estado de la técnica, que son reactivos y no son estables al almacenaje, ya que comienzan a reaccionar, por ejemplo para dar poliuretanos, y por lo tanto a reticular, inmediatamente tras la aplicación.

20 A continuación, los semiproductos compuestos estables al almacenaje se pueden elaborar adicionalmente para dar componentes compuestos en un momento posterior. Mediante empleo de semiproductos compuestos según la invención se efectúa una muy buena impregnación del soporte fibroso, ocasionada por que los componentes resínicos líquidos, que contienen el componente de isocianato, humectan las fibras del soporte muy convenientemente, evitándose la carga térmica de la composición de polimerización, que puede conducir a una segunda reacción de reticulación incipiente, a través de una homogeneización previa de la composición de polímeros, por lo demás se suprimen los pasos de proceso de molienda y tamizado en fracciones de tamaño de partícula aisladas, de modo que se puede conseguir un rendimiento más elevado en soporte fibroso impregnado.

25 Otra gran ventaja de los semiproductos compuestos según la invención consiste en que las altas temperaturas, que son necesarias al menos brevemente en el procedimiento de impregnación en fusión o en la sinterización prematura de composiciones de poliuretano pulverulentas reactivas, no son necesarias en este procedimiento según la invención.

Procedimiento

30 Además de los semiproductos compuestos o preimpregnados, también es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de estos semiproductos compuestos, o bien preimpregnados y su elaboración subsiguiente para dar piezas moldeadas, o bien componentes compuestos. Este procedimiento se compone de los siguientes pasos de procedimiento:

- I. obtención de una composición reactiva que contiene los componentes resínicos 1 y 2, y el componente de isocianato, respectivamente según la siguiente descripción,
- II. impregnación directa del soporte fibroso según la siguiente descripción con la composición de I.,
- III. endurecimiento de los componentes resínicos,
- 40 IV. conformación para dar la pieza moldeada posterior, y
- V. endurecimiento del componente de isocianato.

45 A modo de ejemplo, el paso de procedimiento I se puede efectuar mediante agitación conjunta simple de los tres componentes. Tras la reunión de los componentes resínicos 1 y 2, éstos se debían elaborar adicionalmente en el intervalo de 45 min, preferentemente en el intervalo de 30 min, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 15 min en el paso de procedimiento II.

El paso de procedimiento II, la impregnación, se efectúa mediante imbibición de las fibras, el tejido o la tela con la formulación obtenida en el paso de procedimiento 1. La impregnación se efectúa preferentemente a temperatura ambiente.

50 El paso de procedimiento III se efectúa directamente tras el paso de procedimiento II. El endurecimiento se puede acelerar mediante aumento de temperatura a hasta 80°C. En este caso se debe procurar que la temperatura se sitúe

por debajo de la temperatura requerida para el paso de procedimiento V.

Los semiproductos compuestos/preimpregnados obtenidos según la invención presentan una estabilidad al almacenaje a temperatura ambiente muy elevada tras el paso de procedimiento III, o bien IV. Esta asciende al menos a algunos días a temperatura ambiente, según composición de poliuretano reactiva contenida. Por regla general, los semiproductos compuestos son estables al almacenaje durante varias semanas a 40°C y a temperaturas por debajo de la misma, así como a temperatura ambiente, también durante varios años. Los preimpregnados obtenidos de este modo no son pegajosos, y por lo tanto se pueden manejar y elaborar adicionalmente de modo muy conveniente. Las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas empleadas según la invención presentan, por consiguiente, una muy buena adherencia y distribución sobre el soporte fibroso.

En el paso de procedimiento IV, los semiproductos compuestos/preimpregnados, según demanda, se pueden combinar y cortar para dar diversas formas. Para la consolidación se unen en especial varios semiproductos compuestos para dar un único compuesto, y antes de la reticulación definitiva del material de matriz para dar la matriz se cortan, en caso dado se cosen, o se fijan de otro modo.

En el paso de procedimiento V se efectúa el endurecimiento definitivo de los semiproductos compuestos para dar piezas moldeadas, que son duroplásticas. Esto se efectúa mediante un endurecimiento térmico de grupos hidroxilo del componente resínico 1 con el componente de isocianato. En el ámbito de esta invención, este proceso de obtención de componentes compuestos a partir de preimpregnados se efectúa, según tiempo de endurecimiento, a temperaturas por encima de aproximadamente 160°C en el caso de empleo de materiales de matriz reactivos (variante I), o a temperaturas de más de 100°C en el caso de materiales de matriz altamente reactivos provistos de catalizadores correspondientes (variante II). En el paso de procedimiento V, los semiproductos compuestos se prensan en un molde apropiado bajo presión, y en caso dado aplicación de vacío.

Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de unos 180°C. Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención ofrecen una textura muy conveniente, y con ésta también una buena capacidad de impregnación y una excelente estabilidad frente a productos químicos en estado endurecido. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos (por ejemplo IPDI o H12MDI) se consigue adicionalmente una buena estabilidad a la intemperie.

Con ayuda del componente de isocianato altamente reactivo empleado según la invención que, por consiguiente, se endurece a baja temperatura, a 100 hasta 160°C de temperatura de endurecimiento no solo se puede ahorrar energía y tiempo de endurecimiento, sino que también se pueden emplear muchos soportes sensibles a temperatura.

Altamente reactivo (variante II) en el ámbito de esta invención significa que las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona empleadas según la invención se endurecen a temperaturas de 100 a 160°C, y precisamente según el tipo de soporte. Esta temperatura de endurecimiento asciende preferentemente a 120 hasta 150°C, de modo especialmente preferente 130 a 140°C. El tiempo de endurecimiento de la composición de poliuretano empleada según la invención se sitúa en el intervalo de 5 a 60 minutos.

Soporte

El material soporte en el semiproducto compuesto está caracterizado por que los soportes fibrosos están constituidos en su mayor parte por vidrio, carbono, materiales sintéticos, como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas. Los soportes fibrosos se presentan como laminado textil constituido por vellón, tejidos, géneros de punto y géneros de punto por trama, troquillones no entrelazados, como tejidos, telas o trenzados, como materiales de fibras largas o cortas.

En detalle se presenta la siguiente ejecución: el soporte fibroso en la presente invención está constituido por material fibroso (también llamado fibras de refuerzo frecuentemente). En general es apropiado cualquier material que constituye las fibras, pero preferentemente se emplea material fibroso de vidrio, carbono, materiales sintéticos, como por ejemplo poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas (fibras oxídicas a base de óxidos de aluminio y/u óxidos de silicio). También se pueden emplear mezclas de tipos de fibras, como por ejemplo combinaciones de tejidos de fibras de aramida y vidrio, o fibras de carbono o vidrio. Del mismo modo se pueden obtener componentes compuestos híbridos con preimpregnados de diversos soportes fibrosos. Debido a su precio relativamente reducido, las fibras de vidrio son los tipos de fibra empleados con mayor frecuencia. En este caso son apropiados en principio todos los tipos de fibras de refuerzo basadas en vidrio (fibras de vidrio E, vidrio S, vidrio R, vidrio M, vidrio C, vidrio ECR, vidrio D, vidrio AS o fibras de vidrio huecas). Las fibras de carbono se emplean en general en materiales de unión de alto rendimiento, donde también la densidad reducida en relación con fibras de vidrio, con resistencia simultáneamente elevada, es un factor

importante. Fibras de carbono (también fibras de carbón) son fibras obtenidas industrialmente a partir de materiales de partida que contienen carbono, que se transforman en carbono en disposición tipo grafito mediante pirólisis. Se diferencia entre tipos isotropos y anisotropos: fibras isotropas poseen solo resistencias reducidas y menor significado técnico, fibras anisotropas muestran resistencias y rigideces elevadas con alargamiento de rotura simultáneamente reducido. En este caso se denominan fibras naturales todas las fibras textiles y todos los materiales fibrosos que se obtienen a partir de material vegetal y animal (por ejemplo fibras de madera, celulosa, algodón, cáñamo, yute, lino, sisal, bambú). Fibras de aramida, al igual que fibras de carbono, presentan un coeficiente de dilatación térmica negativo, es decir, se acortan en el calentamiento. Su resistencia específica y su módulo de elasticidad son claramente más reducidos que los de las fibras de carbono. En combinación con el coeficiente de dilatación positivo de la resina matriz se pueden elaborar componentes de alta precisión dimensional. Frente a materiales sintéticos reforzados con fibra de carbono, la resistencia a la presión de materiales compuestos de fibra de aramida es claramente menor. Nombres de marcas conocidos para fibras de aramida son Nomex® y Kevlar® de DuPont, o Teijinconex®, Twaron® y Technora® de Teijin. Son especialmente apropiados y preferentes soportes de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas. En el caso del material fibroso se trata de un laminado textil. Son apropiados laminados textiles constituidos por vellón, al igual que los denominados géneros de punto, como géneros de punto y géneros de punto por trama, pero también troquillones no entrelazados, como tejidos, telas o trenzados. Además se diferencia entre materiales de fibras largas o cortas como soporte. Del mismo modo, según la invención son apropiados rovings e hilos. Todos los citados materiales son apropiados como soporte fibroso en el ámbito de la invención. "Composites Technologien", Paolo Ermanni (versión 4), Script zur Vorlesung ETH Zürich, Agosto de 2007, capítulo 7, contiene una sinopsis sobre fibras de refuerzo.

Componente de isocianato

Como componente de isocianato se emplean di- y poliisocianatos bloqueados con agentes de bloqueo o bloqueados internamente (uretdiona). Los di- y poliisocianatos empleados según la invención pueden estar constituidos por cualquier di- y/o poliisocianato aromático, alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático. En el documento DE 102010030234.1 se encuentra una relación de posibles di- y poliisocianatos, así como reactivos para su bloqueo externo.

Los poliisocianatos empleados según la invención están bloqueados externamente en una primera forma de ejecución. A tal efecto entran en consideración agentes de bloqueo externos, como se pueden encontrar, a modo de ejemplo, en el documento DE102010030234.1. Los componentes endurecedores empleados preferentemente son aductos IPDI, que contienen agrupaciones isocianurato y estructuras de isocianato bloqueadas con ϵ -caprolactama. Agentes de bloqueo preferentes son seleccionados a partir de acetoacetato de etilo, diisopropilamina, metiletilcetoxima, malonato de dietilo, ϵ -caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol o fenoles substituidos y/o 3,5-dimetilpirazol.

En una segunda forma de ejecución preferente, los componentes de isocianato se presentan con un bloqueo interno. El bloqueo interno se efectúa mediante una formación de dímero a través de estructuras uretdiona, que se disocian de nuevo en las estructuras de isocianato presentes originalmente a temperatura elevada, y con ello inician la reticulación con el aglutinante.

Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona son bastante cononicos y se describen, a modo de ejemplo, en los documentos US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724, así como EP 417 603. J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200 proporciona una sinopsis extensa sobre procedimientos relevantes industrialmente para la dimerización de isocianatos para dar uretdionas. La reacción de isocianatos a uretdionas se efectúa en general en presencia de catalizadores de dimerización solubles, como por ejemplo dialquilaminopiridinas, trialkilfosfinas, triamidas de ácido fosforoso o imidazoles. La reacción – llevada a cabo opcionalmente en disolventes, pero preferentemente en ausencia de disolventes – se detiene al alcanzar una conversión deseada mediante adición de venenos de catalizador. El isocianato monómero excedente se separa a continuación mediante evaporación de vía corta. Si el catalizador es suficientemente volátil, la mezcla de reacción se puede liberar de catalizador en el transcurso de la separación de monómeros. En este caso se puede prescindir de la adición de venenos de catalizador. Para la obtención de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona es apropiada en principio una amplia gama de isocianatos. Se pueden emplear los di- y poliisocianatos citados anteriormente. Son preferentes tanto la forma de ejecución de isocianatos bloqueados externamente, como también para la forma de ejecución de uretdionas, di- y poliisocianatos de cualquier di- y/o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático. Según la invención se emplean diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI). De modo muy especialmente preferente son empleables IPDI, HDI, TMDI y H_{12} MDI, siendo empleables también los isocianuratos.

Para el material de matriz se emplea de modo muy especialmente preferente IPDI y HDI. La reacción de estos poliisocianatos que contienen grupos uretdiona para dar endurecedores que contienen grupos uretdiona a) comprende la reacción de grupos NCO libres con monómeros o polímeros que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo poliésteres, polioéteres, poliéteres, policaprolactamas, poliepóxidos, poliesteramidas, poliuretanos o di-, tri- y/o tetraalcoholes de bajo peso molecular como prolongadores de cadenas, y en caso dado monoaminas y/o

monoalcoholes como interruptores de cadenas, y se describió ya frecuentemente (EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 o EP 803 524).

5 Endurecedores preferentes que presentan grupos uretdiona a) tienen un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso, y un contenido en grupos uretdiona de un 3 a un 25 % en peso, preferentemente un 6 a un 18 % en peso (calculado como $C_2N_2O_2$, peso molecular 84). Son preferentes poliésteres y dialcoholes monómeros. Además de los grupos uretdiona, los endurecedores pueden presentar también estructuras de isocianurato, biuret, alofanato, uretano y/o urea.

10 De manera opcional, los componentes de isocianato pueden contener adicionalmente un 0,1 a un 5,0 % en peso de catalizadores. En este caso se trata de catalizadores organometálicos, como por ejemplo dibutilestaño dilaurato (DBTL), octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, o bien aminas terciarias, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de un 0,001 a un 1 % en peso. Estas composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de unos 180°C.

15 El componente de isocianato se presenta en forma sólida por debajo de 40°C, y en forma líquida por encima de 125°C. En caso dado, el componente de isocianato puede contener otras sustancias auxiliares y aditivos conocidos a partir de la química de poliuretano.

En relación con la forma de ejecución que contiene uretdiona, el componente de isocianato presenta un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso, y un contenido en uretdiona de un 3 a un 25 % en peso.

20 Además, la composición de isocianato de esta forma de ejecución puede contener un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 2 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales de amonio cuaternarias, preferentemente sales de tetraalquilamonio, y/o sales de fosfonio cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión, y un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,3 a un 2 % en peso de al menos un co-catalizador, seleccionado a partir de al menos un epóxido y/o al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato de fosfonio cuaternario. Todos los datos cuantitativos respecto a los (co)catalizadores se refieren a la formulación total de material de matriz.

Se encuentran ejemplos de catalizadores en el documento DE 102010030234.1. Estos catalizadores se pueden añadir por separado o en mezclas. Preferentemente se emplea benzoato de tetraetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio.

30 Adicionalmente, el componente de isocianato puede contener además un 0,1 a un 5,0 % en peso de al menos un co-catalizador.

35 Como co-catalizadores se emplean por una parte epóxidos. En este caso entran en consideración, por ejemplo glicidiléteres y glicidilésteres, epóxidos alifáticos, diglicidiléteres a base de bisfenol A y metacrilatos de glicidilo. Son ejemplos de tales epóxidos isocianurato de triglicidilo (TGIC, nombre comercial ARALDIT 810, Huntsman), mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo (nombre comercial ARALDIT PT 910 y 912, Huntsman), glicidiléteres de ácido versático (nombre comercial KARDURA E10, Shell), carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano (ECC), diglicidiléter a base de bisfenol A (nombre comercial EPIKOTE 828, Shell) etilhexilglicidiléter, butilglicidiléter, tetraglicidiléter de pentaeritritol (nombre comercial POLYPOX R 16, UPPC AG), así como otros tipos de Polypox con grupos epoxi libres. También se pueden emplear mezclas. Preferentemente se emplean ARALDIT PT 910 y 912.

Como co-catalizadores entran en consideración alternativamente acetilacetatos metálicos. Son ejemplos a tal efecto acetilacetato de cinc, acetilacetato de litio y acetilacetato de estaño, por separado o en mezclas. Preferentemente se emplea acetilacetato de cinc.

45 Como co-catalizadores entran además en consideración acetilacetatos amónicos cuaternarios o acetilacetatos fosfónicos cuaternarios. Se encuentran ejemplos a tal efecto en el documento DE 102010030234.1. De modo especialmente preferente se emplean acetilacetato tetraetilamónico y acetilacetato tetrabutilamónico. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales catalizadores.

50 Según composición del componente de isocianato reactivo o altamente reactivo empleado, y en caso dado catalizadores añadidos, se puede variar en amplios intervalos tanto la velocidad de reacción de reticulación en la obtención de componentes compuestos, como también las propiedades de la matriz.

En caso dado, el componente de isocianato puede contener también otros productos auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos.

Componentes resínicos

Según la invención se emplean como componentes resínicos resinas de reacción de 2K componentes a base de metacrilato, constituidas por un primer y un segundo componente resínico.

El primer componente resínico empleado según la invención presenta la siguiente composición:

- 5 - un 20 % en peso a un 70 % en peso, preferentemente un 30 % en peso a un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente un 30 % en peso a un 40 % en peso de monómeros de (met)acrilato, preferentemente (met)acrilatos y/o componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
- un 10 % en peso a un 50 % en peso, preferentemente un 15 % en peso a un 40 % en peso de prepolímeros, y
- 10 - un 0 % en peso a un 5 % en peso de aceleradores.

Adicionalmente pueden estar contenidos otros componentes opcionalmente. Como agentes auxiliares y aditivos se pueden emplear adicionalmente reguladores, plastificantes, estabilizadores y/o inhibidores. Además se pueden emplear colorantes, cargas, agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes auxiliares de nivelado, agentes adherentes, estabilizadores UV, antiespumantes y aditivos reológicos. En especial, el primer componente resínico

- 15 puede contener los siguientes componentes adicionales:
 - un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulantes, seleccionados preferentemente a partir del grupo de dimetacrilatos,
 - un 0 % en peso a un 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano.

- 20 Para la presente invención es decisivo que los monómeros y/o prepolímeros del componente resínico 1 presenten grupos funcionales. Como tales grupos funcionales son apropiados grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos tiol, que reaccionan con los grupos isocianato libres, o bien grupos uretdiona del componente de isocianato, bajo adición, y por consiguiente se reticular y endurecen adicionalmente. El componente resínico 1 presenta en este caso un índice de OH de 10 a 100, preferentemente de 20 a 500 mg, de modo especialmente preferente de 20 a 150 mg de KOH/gramo. La cantidad de grupos funcionales se selecciona en especial de modo que por cada grupo funcional de
- 25 los componentes resínicos se suprime 0,6 a 2,0 equivalentes de isocianato, o bien 0,3 a 1,0, preferentemente 0,45 a 0,55 grupos uretdiona del componente de isocianato.

El segundo componente resínico está constituido por una mezcla que contiene uno o varios iniciadores. Respecto al primer componente resínico, en este caso se trata de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 % en peso a un 7 % en peso, y de modo especialmente preferente un 1 % en peso a un 5 % en peso de iniciador.

- 30 Por regla general, el peróxido en el segundo componente resínico está mezclado con un agente diluyente, a modo de ejemplo con un ftalato, como ftalato de dibutilo, un aceite u otro plastificante.

Como iniciadores de polimerización sirven en especial peróxidos o azocompuestos. Bajo ciertas circunstancias puede ser ventajoso emplear una mezcla de diversos iniciadores. Preferentemente se emplean peróxidos exentos de halógeno, como permaleinatos, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peroctoato de terc-butilo, peróxido de di(terc-butilo) (DTBP), peróxido de di(terc-amilo) (DTAP), carbonato de terc-butilperoxi-(2-etilhexilo) (TBPEHC), y otros peróxidos que se descomponen a alta temperatura, como iniciador radicalario. Iniciadores especialmente preferentes son peróxido de dilauroilo o peróxido de dibenzoilo.

- 35 de di(terc-butilo) (DTBP), peróxido de di(terc-amilo) (DTAP), carbonato de terc-butilperoxi-(2-etilhexilo) (TBPEHC), y otros peróxidos que se descomponen a alta temperatura, como iniciador radicalario. Iniciadores especialmente preferentes son peróxido de dilauroilo o peróxido de dibenzoilo.

Una forma especial de ejecución de un sistema iniciador redox para el componente resínico de reacción que contiene iniciador es la combinación de peróxidos y aceleradores, en especial aminas, que están contenidas generalmente en el componente resínico 1. Como dichas aminas cítense, por ejemplo, aminas terciarias de sustitución aromática, como en especial N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina o N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina. La resina de reacción según la invención puede contener hasta un 7 % en peso, preferentemente hasta un 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferente hasta un 3 % en peso de un acelerador.

- 40 Una forma especial de ejecución de un sistema iniciador redox para el componente resínico de reacción que contiene iniciador es la combinación de peróxidos y aceleradores, en especial aminas, que están contenidas generalmente en el componente resínico 1. Como dichas aminas cítense, por ejemplo, aminas terciarias de sustitución aromática, como en especial N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina o N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina. La resina de reacción según la invención puede contener hasta un 7 % en peso, preferentemente hasta un 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferente hasta un 3 % en peso de un acelerador.

En una forma alternativa de ejecución de un sistema resínico de 2-K componentes, el acelerador está contenido en el segundo componente, por ejemplo en un agente diluyente, y el iniciador, por ejemplo el peróxido, es componente de la resina de reacción según la invención.

- 45 En una forma alternativa de ejecución de un sistema resínico de 2-K componentes, el acelerador está contenido en el segundo componente, por ejemplo en un agente diluyente, y el iniciador, por ejemplo el peróxido, es componente de la resina de reacción según la invención.

En el caso de los monómeros contenidos en la resina de reacción se trata de compuestos que son seleccionados a partir del grupo de (met)acrilatos, como por ejemplo (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de carbono, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

- 50 En el caso de los monómeros contenidos en la resina de reacción se trata de compuestos que son seleccionados a partir del grupo de (met)acrilatos, como por ejemplo (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de carbono, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Como componentes de mezclas de monómeros son apropiados también monómeros adicionales con otro grupo

funcional, como ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados, a modo de ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico; ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes divalentes, a modo de ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo; acrilamida o metacrilamida; o (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Otros componentes de mezclas de monómeros apropiados son, a modo de ejemplo, (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilatos silil-funcionales. Además de los (met)acrilatos expuestos anteriormente, las mezclas de monómeros pueden presentar también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos citados anteriormente, y por medio de polimerización a través de radicales libres. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alcenos o estirenos.

Un componente opcional de la resina de reacción según la invención son los reticulantes. En este caso se trata en especial de metacrilatos polifuncionales, como (met)acrilato de alilo. Son especialmente preferentes los di- o tri-(met)acrilatos, como por ejemplo di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

La composición de monómeros se seleccionará en particular según fracción y composición, convenientemente respecto a la función técnica deseada y el material soporte a humectar.

La fracción de monómeros de la resina de reacción se sitúa en este caso entre un 20 % en peso y un 70 % en peso, preferentemente entre un 30 % en peso y un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente entre un 30 % en peso y un 40 % en peso.

En el caso del componente resínico 1 se trata de los denominados sistemas MO-PO. Además de los monómeros indicados, éstos contienen también polímeros, denominados prepolímero para la mejor diferenciación en el ámbito de este derecho de protección, preferentemente poliésteres o poli(met)acrilatos. Estos se emplean para la mejora de las propiedades de polimerización, las propiedades mecánicas, la adherencia al material soporte, el ajuste de la viscosidad en la elaboración, o bien humectación del material soporte con la resina, así como los requisitos ópticos en la resina. La fracción de prepolímeros de la resina de reacción se sitúa en este caso entre un 10 % en peso y un 50 % en peso, preferentemente entre un 15 % en peso y un 40 % en peso. Tanto los poliésteres, como también los poli(met)acrilatos, pueden presentar grupos funcionales adicionales para la adherencia o para la copolimerización en la reacción de reticulación, como por ejemplo en forma de dobles enlaces. Los prepolímeros presentan preferentemente grupos hidroxilo, amina o tiol.

Dichos poli(met)acrilatos se componen en general de los mismos monómeros que se alistaron ya respecto a los monómeros en el sistema resínico. Estos se pueden obtener mediante polimerización en disolución, emulsión, suspensión, sustancia o precipitación, y se añaden al sistema como sustancia pura. Dichos poliésteres se obtienen en sustancia vía policondensación o polimerización con apertura de anillo, y se componen de los mismos integrantes conocidos para estas aplicaciones.

Como reguladores se pueden emplear todos los compuestos conocidos por la polimerización a través de radicales. Preferentemente se emplean mercaptanos, como n-dodecilmercaptano.

Del mismo modo se pueden emplear estabilizadores UV convencionales. Los estabilizadores UV se seleccionan preferentemente a partir del grupo de derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, derivados de tioxantonato, derivados de piperidinocarboxilato o derivados de ésteres de ácido cinámico. Del grupo de estabilizadores, o bien inhibidores, se emplean preferentemente fenoles sustituidos, derivados de hidroquinona, fosfinas y fosfitos.

Como aditivos reológicos se emplean preferentemente amidas de ácido polihidroxicarboxílico, derivados de urea, sales de carboxilatos insaturados, sales alquilamónicas de derivados ácidos de ácido fosfórico, cetoximas, sales amínicas de ácido p-toluenosulfónico, sales amínicas de derivados de ácido sulfónico, así como disoluciones orgánicas o mezclas de compuestos. Se descubrió que son especialmente apropiados aditivos reológicos a base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados, opcionalmente también silanizados, con una superficie BET de 10-700 nm²/g.

Los antiespumantes se seleccionan preferentemente a partir del grupo de alcoholes, hidrocarburos, aceites minerales básicos de base parafínica, derivados de glicol, derivados de glicolatos, acetatos y polisiloxanos.

Otros componentes de preimpregnados

Adicionalmente a los componentes resínicos 1, o bien 2, el material soporte y el componente de isocianato los semiproductos compuestos pueden presentar aún otros aditivos. A modo de ejemplo se pueden añadir agentes antisolares, como por ejemplo aminas con impedimento estérico, u otros agentes auxiliares, como se describieron, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de un 0,05 a un 5 % en peso. Cargas y pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio, se pueden añadir a la composición total en una cantidad de hasta un 30 % en

peso. Para la obtención de composiciones de poliuretano reactivas según la invención se pueden añadir además aditivos, como agentes de nivelado, por ejemplo polisiliconas o agentes adhesivos, por ejemplo a base de acrilato.

- 5 En los semiproductos compuestos según la invención pueden estar contenidos opcionalmente catalizadores adicionales para el segundo endurecimiento. En este caso se trata de catalizadores organometálicos, como por ejemplo dibutilestano dilaurato, octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, o bien aminas terciarias, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de un 0,001 a un 1 % en peso. Estas composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de unos 180°C, y se denominan variante I.
 - 10 Reactivo (variante I) en el ámbito de esta invención significa que el segundo endurecimiento se efectúa a temperaturas a partir de 160°C, y precisamente según tipo de soporte. El segundo endurecimiento se efectúa bajo condiciones normales, por ejemplo con catálisis DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de unos 180°C. El tiempo para el segundo endurecimiento se sitúa generalmente en el intervalo de 5 a 60 minutos.
- También es objeto de la invención el empleo de preimpregnados, en especial con soportes fibrosos de fibras de vidrio, carbono o aramida.
- 15 También es objeto de la invención el empleo de preimpregnados obtenidos según la invención, para la obtención de compuestos en construcción de botes y barcos, en técnica aeronáutica y cosmonáutica, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para aspas en instalaciones eólicas.
 - 20 También son objeto de la invención piezas moldeadas, o bien componentes compuestos obtenidos a partir de semiproductos compuestos, o bien preimpregnados obtenidos según la invención, constituidos por al menos un soporte fibroso y al menos una composición reactiva reticulada, preferentemente una composición reactiva reticulada que contiene grupos uretdiona, que contiene una resina de (met)acrilato como matriz.

REIVINDICACIONES

1.- Semiproductos compuestos constituidos esencialmente por

- A) al menos un soporte fibroso, y
- B) al menos una composición de polímero reactiva o altamente reactiva como material de matriz,

5 conteniendo las composiciones de polímero esencialmente mezclas de componente resínico 1 a base de (met)acrilato que presenta grupos hidroxilo, amina y/o tiol, un componente resínico 2 iniciador o acelerador, y di- o poliisocianato bloqueado internamente y/o bloqueado con agentes de bloqueo, como componente de isocianato, y presentando el componente resínico 1

un 20 a un 70 % en peso de monómeros de (met)acrilato, y

10 un 1 % en peso a un 50 % en peso de prepolímeros.

2.- Semiproductos compuestos según la reivindicación 1, caracterizados por que la proporción cuantitativa de componente resínico 1 respecto a componente de isocianato se sitúa entre 90 a 10 y 50 a 50.

3.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados por que el componente resínico 1 está compuesto al menos por

15 un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulantes,

un 30 % en peso a un 60 % en peso de monómeros de (met)acrilato,

un 5 a un 40 % en peso de prepolímeros,

un 0 % en peso a un 5 % en peso de aceleradores, y

en caso dado otras sustancias auxiliares, y por que

20 el componente resínico 2, referido a las cantidades de componente resínico 1, contiene un 0,5 a un 7,0 % en peso de iniciador, preferentemente un peróxido.

4.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados por que el componente resínico 1 está compuesto al menos por

un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulantes,

25 un 30 % en peso a un 60 % en peso de monómeros de (met)acrilato,

un 0 % en peso a un 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano,

un 5 % en peso a un 40 % en peso de prepolímeros,

un 0,5 % en peso a un 7,0 % en peso de iniciador, preferentemente un peróxido, y

30 en caso dado otras sustancias auxiliares, y por que el componente resínico 2, referido a la cantidad de componente resínico 1, contiene un 0,1 % en peso a un 5 % en peso de acelerador.

5.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que en el caso del iniciador se trata de peróxido de dilauroilo, permaleinatos y/o peróxido de dibenzoilo, y en el caso del acelerador se trata de una amina terciaria, aromática substituida.

35 6.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que los soportes fibrosos están constituidos en su mayor parte por vidrio, carbono, materiales sintéticos, como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas.

7.- Semiproductos compuestos según la reivindicación 6, caracterizados por que los soportes fibrosos se presentan como laminado textil constituido por vellón, tejidos, géneros de punto y géneros de punto por trama, troquillones no entrelazados, como tejidos, telas o trenzados, como materiales de fibras largas o cortas.

- 8.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados por que se emplean di- o poliisocianatos seleccionados a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI), siendo empleables también los isocianuratos, como componente de isocianato.
- 9.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados por que los di- o poliisocianatos están bloqueados con un agente de bloqueo externo, seleccionado a partir de acetoacetato de etilo, diisopropilamina, metiletilcetoxima, malonato de dietilo, ϵ -caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol o fenoles sustituidos y/o 3,5-dimetilpirazol.
- 10.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados por que el componente de isocianato contiene adicionalmente un 0,1 a un 5,0 % en peso de catalizadores, preferentemente dibutilestaño dilaurato, octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, y/o bien aminas terciarias, preferentemente 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de un 0,001 a un 1 % en peso.
- 11.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados por que como componente de isocianato se emplean uretdionas obtenidas a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI) y/o diisocianato de norbornano (NBDI).
- 12.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 u 11, caracterizados por que el componente de isocianato se presenta en forma sólida por debajo de 40°C, y en forma líquida por encima de 125°C, presenta un contenido en NCO de menos de un 5 % en peso, y un contenido en uretdiona de un 3 a un 25 % en peso.
- 13.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, 11 o 12, caracterizados por que el componente de isocianato contiene adicionalmente un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión.
- 14.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 u 11 a 13, caracterizado por que el componente de isocianato contiene adicionalmente un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un co-catalizador, seleccionado a partir de al menos un epóxido y/o al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfónico cuaternario, y en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos a partir de la química de poliuretano.
- 15.- Semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que el componente resínico 1 y el componente de isocianato se presentan en una proporción respectiva tal que por cada grupo hidroxilo del componente resínico 1 se suprime 0,3 a 1,0, preferentemente 0,6 a 0,9, de modo especialmente preferente 0,45 a 0,55 grupos uretdiona y/o grupos isocianato del componente de isocianato bloqueados externamente.
- 16.- Procedimiento para la obtención de semiproductos compuestos y su elaboración subsiguiente para dar piezas moldeadas, caracterizado por los siguientes pasos de procedimiento:
- obtención de una composición reactiva que contiene los componentes resínicos 1 y 2 según una de las reivindicaciones 1 o 2, y el componente de isocianato según una de las reivindicaciones 8 o 9,
 - impregnación directa del soporte fibroso según al menos una de las reivindicaciones 6 o 7 con la composición de I.,
 - endurecimiento de los componentes resínicos,
 - conformación para dar la pieza moldeada posterior, y
 - endurecimiento del componente de isocianato.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que el endurecimiento del componente de isocianato en el paso de procedimiento V. se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 120°C, preferentemente a una temperatura entre 80 y 100°C.
- 18.- Empleo de semiproductos compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 para la obtención de compuestos en construcción de botes y barcos, en técnica aeronáutica y cosmonáutica, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para aspas en instalaciones eólicas.

19.- Piezas moldeadas obtenidas a partir de un semiproducto compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, constituido por A) al menos un soporte fibroso y B) al menos una composición reactiva reticulada, preferentemente una composición reactiva reticulada que contiene grupos uretdiona, que contiene una resina de (met)acrilato como matriz.