

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 353**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

C08F 299/02 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2009 PCT/GB2009/002301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2010 WO10035006**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2009 E 09785168 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2337808**

54 Título: **Composición de moldeado reticulable**

30 Prioridad:

29.09.2008 US 100822 P

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

11.07.2017

73 Titular/es:

**SCOTT BADER COMPANY LIMITED (100.0%)
Wollaston
Wellingborough, Northamptonshire NN29 7RL,
GB**

72 Inventor/es:

PANTHER, RICHARD, AUSTIN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 353 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 moldeo reticulado

5 La presente invención por lo general se refiere a una composición de resina de termosellado y a una resina curada obtenida a partir de una composición de este tipo. En particular, la presente invención se refiere a una composición de resina de termosellado basada en un monómero de isocianato funcionalizado para su uso en moldeo. La invención proporciona composiciones de moldeo para refuerzo para su uso en la preparación de artículos moldeados que incluyen laminados, y métodos para preparar resinas y artículos de este tipo.

10 Las resinas de termosellado curables mediante un proceso de copolimerización de radicales libres se conocen bien. Los ejemplos de las mismas son resinas de poliéster insaturado y las denominadas resinas de éster de vinilo. En ambos casos, un polímero que contiene grupos etilénicamente insaturados tales como fumarato o metacrilato se disuelve en un monómero copolimerizable tal como estireno. Las resinas de este tipo son líquidas en condiciones normales pero, cuando se tratan con una fuente de radicales libres tales como un iniciador de peróxido orgánico, rápidamente se reticularán para formar una masa dura de plástico termosellado. Un proceso de este tipo se usa en la producción, por ejemplo, de adhesivos y artículos moldeados.

15 Una propiedad importante de un plástico termosellado a usar en procesos de moldeo para la producción de artículos moldeados es su temperatura de deflexión térmica (en ocasiones denominada 'temperatura de distorsión térmica' y a menudo abreviada como 'HDT' por los expertos en la materia), que es una medida de la rigidez de la resina reticulada a temperatura elevada.

20 La HDT es una en la que una composición de resina debe demostrar si va a ser adecuada para una aplicación específica en un intervalo de propiedades mecánicas, térmicas y químicas del material.

25 La HDT puede aumentar aumentando el número de grupos etilénicamente insaturados en cualquiera o ambos del polímero y el monómero o monómeros copolimerizables que forman la resina, proporcionando una densidad de reticulación más elevada en el artículo acabado. Sin embargo, una densidad de reticulación más elevada también hace que el artículo acabado sea más frágil, ya que su rendimiento mecánico se ve alterado. En particular, los artículos preparados a partir de resinas de densidad de reticulación elevada presentan baja tensión al fallo en cualquiera de tensión o flexión y por lo tanto tienen una baja resistencia.

30 En consecuencia, se ha demostrado que es difícil extender el uso de plásticos termosellados en muchas aplicaciones en las que el artículo acabado se expondrá a temperaturas elevadas (por ejemplo, superiores a 200 °C) y resistencia mecánica significativa, porque, por un lado, las temperaturas de deflexión térmica comparativamente bajas ofrecidas por las resinas de termosellado tradicionales y, por otro lado, las propiedades mecánicas inferiores resultan del uso de resinas diseñadas para dar una densidad de reticulación elevada para conseguir HDT una elevada.

35 Además, las propiedades mecánicas de las resinas curables de este tipo, cuando se combinan con un componente de refuerzo tal como una fibra, son difíciles de predecir. Por ejemplo, una resina que tiene una HDT deseable puede poseer, cuando se refuerza, una resistencia a la tracción y a la flexión insuficiente para hacer que sea útil para formar artículos moldeados, en particular si esos artículos se van a someter a cargas significativas.

40 Dentro de la técnica aún existe una necesidad de resinas de termosellado con HDT superiores a 200 °C, que sean tanto curables, como es habitual con los productos de este tipo, mediante un proceso de copolimerización de radicales libres como que se puedan usar para producir artículos reforzados que tengan buenas propiedades mecánicas. En particular, existe una necesidad de resinas de termosellado que presenten una gama de propiedades de extracción y flexión deseables (en particular, resistencia a la tracción y a la flexión, módulo y tensión de fallo) que pudieran permitir su uso como un sustituto para materiales tradicionales tales como metales.

45 Las resinas de termosellado que tienen HDT hasta 252 °C y que tienen propiedades de tracción y flexión aceptables cuando se fabrican en laminados curados se desvelan en la solicitud de patente PCT/GB2008/001120. Las HDT de estas resinas hacen que sean valiosas para la fabricación de artículos para su uso en muchas aplicaciones a alta temperatura. Para conseguir la HDT máxima de una resina de este tipo, la resina curada se debe exponer a una temperatura de curado posterior cercana a la HDT máxima.

50 Para algunas aplicaciones, siendo un ejemplo las aplicaciones aeroespaciales, son deseables las HDT que se aproximan, o incluso que superan, 300 °C. Sin embargo, la HDT obtenible puede estar limitada por la temperatura de curado posterior a la que es posible exponer el artículo moldeado.

55 Se conocen resinas de termosellado alternativas que tienen resistencias al calor extremadamente elevadas de esta naturaleza y adecuadas para la industria aeroespacial. Los ejemplos de las resinas de este tipo son resinas de policianato y resinas de poliimida, tal como las que se pueden obtener en YLA Inc., de Benicia, California, USA. Sin embargo, estas resinas requieren curado a temperaturas superiores a 300 °C para conseguir sus resistencias térmicas máximas, y el proceso de curado también requiere presiones significativamente superiores a las presiones

atmosféricas normales. La resina de policianato RS-9, por ejemplo, por lo general requiere presiones hasta 7 kPa y una temperatura de curado de 398 °F (193 °C) seguido de una temperatura de curado posterior de 600 °F (315-5 °C). El producto curado tiene una temperatura de transición vítrea de 700 °F (371 °C).

- 5 El documento WO2006/041089 se refiere a un material similar a una lámina que se puede moldear. El material se prepara por adición de un acrilato de uretano a un di(met)acrilato (Tabla 1). El acrilato de uretano es un producto de reacción de diisocianato de hexametileno trimerizado y triacrilato de pentaeritritol o diisocianato de isoforona y triacrilato de pentaeritritol.
- 10 Por lo tanto, para la técnica podría ser ventajoso pudiera llegar a haber disponibilidad de resinas de termosellado que se pudieran curar a presiones ambientales normales y, en el primer caso, temperaturas, y que fueran capaces de conseguir temperaturas de deflexión térmica (HDT) del orden de aproximadamente 260 °C y superiores, y especialmente de aproximadamente 290 °C y superior a la vez que retuvieran propiedades mecánicas aceptables (resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, etc.) en artículos tales como laminados reforzados con fibra. También
- 15 podría ser deseable proporcionar resinas de termosellado capaces de conseguir las HDT elevadas de este tipo al exponerlas a una temperatura de curado posterior significativamente inferior a la propia HDT.

Sumario de la Invención

- 20 De manera sorprendente, el presente inventor ha encontrado que una resina de isocianato funcionalizado obtenida a partir de un producto de isocianato funcionalizado etilénicamente insaturado que tiene al menos seis grupos etilénicamente insaturados y un monómero de reticulación que tiene al menos dos, de manera adecuada al menos tres grupos etilénicamente insaturados es capaz de conseguir una temperatura de deflexión térmica superior a 260 °C, y a menudo superior a 290 °C después del curado posterior a una temperatura solamente de 200 °C. Una resina de
- 25 este tipo es especialmente adecuada para su uso en moldeado y, cuando se refuerza, consigue buenas propiedades mecánicas, por ejemplo tracción y flexión.

Sin desear quedar ligado por la teoría, el presente inventor cree que la provisión de una pluralidad de, y especialmente al menos seis, grupos etilénicamente insaturados en cada monómero de isocianato produce un monómero de

30 isocianato funcionalizado que reacciona no solamente con el agente de reticulación sino también con otros isocianatos funcionalizados del mismo modo para formar una red de isocianatos funcionalizados. La resina reticulada resultante no solamente tiene una HDT elevada, sino que en particular es adecuada para refuerzo y, cuando está reforzada, demuestra propiedades de tracción y flexión excelentes.

35 Como también se discute a continuación, los ejemplos de las composiciones de isocianato funcionalizado de este tipo, cuando están reticuladas, proporcionan una resina que es altamente adecuada para su uso para preparar artículos moldeados, que tiene una HDT elevada de al menos 260 °C y, cuando está reforzada, presenta propiedades de tracción y flexión excelentes.

40 La presente invención se refiere a composiciones de moldeado reticulables, productos de isocianato funcionalizado para su uso en tales composiciones, kits que comprenden tales composiciones y resinas reticuladas preparadas a partir de las composiciones de este tipo.

45 Además, la presente invención se refiere a procesos para preparar tales composiciones, resinas y artículos, así como al uso de las composiciones de este tipo en esos procesos.

En un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición de moldeado reticulable que comprende

- 50 (1) un producto de isocianato funcionalizado que es el producto de reacción de
- (i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de dos o más; y
 - (ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene
- 55 al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados; y
- (2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, en la que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero (2) se seleccionan para que tengan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.
- 60

Una composición de este tipo se puede reticular, por lo general mediante la adición de un iniciador, como se discute a continuación.

65 La presente composición de moldeado contiene un producto de isocianato funcionalizado etilénicamente insaturado que el inventor ha encontrado que es eficaz en particular como el monómero en una resina que demuestra una HDT elevada de 260 °C y superior, especialmente 280 °C y superior cuando se cura a 200 °C en combinación con

propiedades de tracción y flexión excelentes. Por lo tanto, de manera ventajosa, las presentes composiciones de moldeado pueden presentar una HDT de al menos 60 °C superior a la temperatura de curado, de manera adecuada al menos 80 °C superior.

- 5 Las presentes composiciones de moldeado, siendo una combinación de una clase específica de isocianato funcionalizado y un monómero de reticulación pueden aliviar los inconvenientes asociados con las resinas para moldeado y refuerzo conocidas, en particular las que tienen una HDT elevada solo se pueden conseguir a expensas de una resina quebradiza, es decir, con propiedades de tracción y flexión pobres. Las presentes composiciones reticulables son adecuadas en particular para su uso en la formación de artículos moldeados, en particular para su uso como un sustituto para materiales tradicionales tales como metales.

10 El componente de isocianato (i) y el componente etilénicamente insaturado (ii) se pueden seleccionar de modo que el producto de isocianato funcionalizado tenga al menos seis, más preferentemente más de seis grupos etilénicamente insaturados, de manera adecuada ocho o más tales grupos insaturados.

15 Se requiere que el componente de isocianato (i) tenga una funcionalidad isocianato de al menos dos. La funcionalidad representa el número de grupos isocianato (-NCO) por molécula, es decir, un diisocianato puro tiene una funcionalidad isocianato de 2. En el mercado hay disponibilidad de diversas formas de di- y poliisocianatos modificados.

20 Las reacciones a modo de ejemplo para generar poliisocianatos son reacciones de homooligomerización tales como trimerización (especialmente formación de isocianurato), dimerización (formación de uretidona) y formación de biuret (reacción de urea de un diisocianato con exceso de diisocianato).

25 Los productos de poliisocianato disponibles en el mercado a menudo comprenden mezclas de diversas isómeros y oligómeros. En tales casos, se determina la funcionalidad promedio en número de la mezcla de moléculas; esta es una característica importante de la mezcla y se usa por los fabricantes para diseñar sus productos comerciales.

30 Por lo tanto, la funcionalidad de isocianato media no es necesariamente un número entero. Por ejemplo, una mezcla que consiste esencialmente en restos de dímero de uretidona y restos de trímero de isocianurato podría tener una funcionalidad de isocianato media entre dos y tres, dependiendo de las cantidades relativas de los restos. Sin embargo, los isocianatos que tienen 2, 3 o 4 grupos isocianato y mezclas de los mismos pueden ser adecuados para su uso en la presente invención.

35 En lo sucesivo, la expresión "funcionalidad de isocianato" también se usa para hacer referencia a "funcionalidad de isocianato media" cuando se aplica a mezclas de moléculas, como es habitual en este campo.

40 Las clases amplias de diisocianatos disponibles en el mercado incluyen diisocianatos de alquileno alifático {tales como 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,12-dodecano, por ejemplo}, diisocianatos cicloalifáticos {tales como diisocianatos de 1,3- y 1,4-ciclohexano y diisocianato de isoforona (IPDI) e incluyen diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como diisocianato de difenilmetano hidrogenado (hMDI) diisocianato de tolueno hidrogenado (hTDI), diisocianato de tetrametilxilileno hidrogenado (hTMXDI) y diisocianato polimetileno polifenilo hidrogenado (hPAPI), por ejemplo} y diisocianatos aromáticos {tales como diisocianato de 2,4- y 2,6- tolueno (TDI) y diisocianatos de 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetano, por ejemplo}.

45 Además, como se ha discutido anteriormente, las versiones modificadas de los diisocianatos de este tipo pueden estar disponibles, incluyendo dímeros, trímeros, diisocianatos modificados con uretidona, modificados con urea, modificados con uretano y modificados con alofanato.

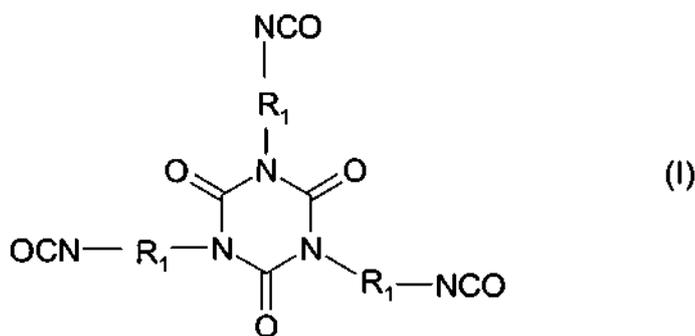
50 En realizaciones preferentes de la presente invención el componente de isocianato (i) es un isocianato no aromático.

Preferentemente el componente de isocianato (i) se obtiene a partir de al menos uno seleccionado entre un isocianato de alquileno alifático y/o un isocianato alifático cíclico (incluyendo un isocianato aromático hidrogenado). En este sentido, el componente (i) puede estar formado por una mezcla de isocianatos.

55 De manera sorprendente, el presente inventor también ha encontrado que se pueden obtener resultados especialmente mejorados (en términos de la combinación de la HDT elevada observada para la resina reticulada en combinación con propiedades mecánicas excelentes para la resina reticulada cuando está reforzada) en casos en los que la funcionalidad de isocianato se selecciona dependiendo de la clase de isocianato elegido.

60 Sin desea quedar ligado por la teoría, se cree que si el componente de isocianato (i) incluye al menos algunos restos de dímero y trímero cíclico, esto aumenta la rigidez de la cadena del producto de isocianato funcionalizado resultante (1) que también contribuye al aumento de HDT de la resina reticulada.

65 Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones de la invención, preferentemente el componente de isocianato (i) contiene restos de trímero de isocianurato de fórmula (I):

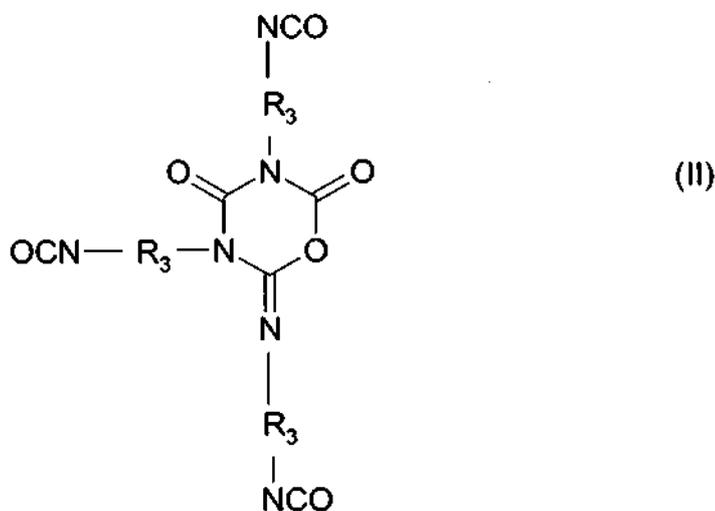


5 en la que R_1 es un grupo orgánico divalente seleccionado entre un grupo alquileo alifático, un grupo alquileo cicloalifático, un grupo arileno y un grupo alcarileno. Preferentemente el isocianato contiene restos de trímero de isocianurato de fórmula (I) en la que R_1 se selecciona entre un grupo alquileo alifático (especialmente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquileo) y un grupo cicloalifático.

10 En realizaciones especialmente preferentes R_1 es un grupo cicloalifático tal como el radical isofozona. De manera adecuada, especialmente en casos en los que el componente de isocianato contiene restos de trímero de fórmula (I) en la que R_1 es un grupo alquileo cicloalifático y el componente de isocianato se selecciona para que tenga una funcionalidad isocianato de 2 a 4, especialmente entre 3 y 4.

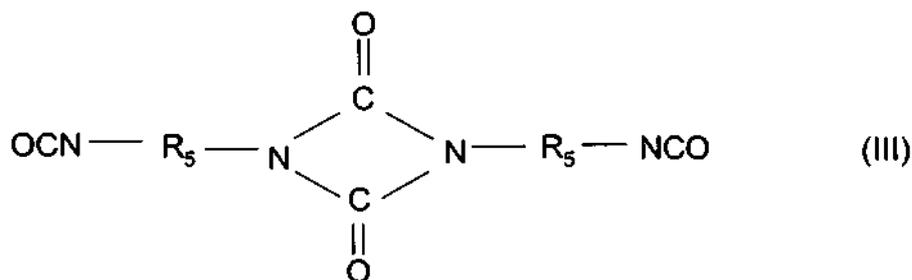
15 En un primer grupo preferente de realizaciones, el componente de isocianato contiene restos de trímero de fórmula (I) en la que R_1 es un radical de isofozona y el isocianato tiene una funcionalidad 3 a 4.

En otras realizaciones el componente de isocianato (i) contiene restos de trímero de iminooxadiazina diona de fórmula (II):



20 en la que R_3 es un grupo orgánico divalente seleccionado entre un grupo alquileo alifático, un grupo alquileo cicloalifático, un grupo arileno y un grupo alcarileno.

25 Los componentes de isocianato (i) adecuados también pueden contener restos de dímero de uretidona de fórmula (III), opcionalmente además de restos de trímero (I) y/o (II):



5 en la que R₅ es un grupo orgánico divalente seleccionado entre un grupo alquileo alifático, un grupo alquileo cicloalifático, un grupo arileno y un grupo alcarileno. Preferentemente, R₅ se selecciona entre un grupo alquileo de C₄ a C₁₂ y un grupo cicloalifático. Es especialmente preferente que el componente de isocianato (i) contenga restos de dímero de uretidona de fórmula (III) en casos en los que el isocianato se obtiene a partir de un diisocianato de alquileo alifático.

10 En un segundo grupo preferente de realizaciones de la presente invención, el componente de isocianato (i) se obtiene a partir de un diisocianato de alquileo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono en la cadena de alquileo, y por lo tanto contiene restos de dímero de fórmula (III) en la que R₅ es un grupo alquileo de C₄ a C₁₂. Preferentemente en este grupo de realizaciones, el isocianato tiene una funcionalidad isocianato de 2 a 3,5.

15 De manera conveniente, en las realizaciones de este tipo el componente de isocianato (i) tiene una funcionalidad de menos de 3. Tal como se cree, es deseable que los restos de dímero cíclico de fórmula (III) pudieran proporcionar un aumento de la rigidez de la cadena en comparación con el buiret o quizá oligómeros más elevados, especialmente en casos en los que el isocianato se obtiene a partir de un diisocianato de alquileo alifático.

20 Preferentemente en este grupo de realizaciones el componente de isocianato (i) se obtiene a partir de diisocianato de hexametileno y tiene una funcionalidad isocianato de más de 2 y menos de 3,5.

25 El componente de isocianato puede comprender un isocianato denominado de "cadena prolongada". Un isocianato de cadena prolongada es un isocianato formado a partir de la reacción de un di isocianato o isocianato superior (X) con una molécula "prolongadora" (Y), molécula prolongadora que comprende dos o más grupos funcionales que son reactivos con un grupo isocianato, para formar una molécula terminada de isocianato de la forma X-Y-X.

30 Se puede conseguir un grado mayor o menor de prolongación de cadena, es decir, valores mayores o menores de n en X-(Y-X)_n, controlando las cantidades relativas de isocianato. (X) y una molécula prolongadora (Y). De manera adecuada n está en el intervalo 1 a 5. De manera particularmente preferente n = 1.

Por lo tanto, de manera adecuada el diisocianato o isocianato superior (X) reacciona en exceso con la molécula prolongadora (Y), de manera adecuada al menos un exceso de 2:1 basándose en moles de isocianato (X) y molécula prolongadora (Y).

35 De manera adecuada el diisocianato o isocianato superior (X) se selecciona entre los isocianatos que se discuten en el presente documento.

40 Preferentemente, la molécula prolongadora es un diol (es decir, en el grupo funcional reactivo con el isocianato es un hidroxilo). El diol puede ser un diol sencillo, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y similares. Como alternativa, el diol puede ser un éter diol (tal como dietilenglicol o dipropilenglicol), un poliéter diol (por ejemplo, un polietileno o polipropilenglicol), un policaprolactona diol o un poliéster diol. Los dioles preferentes son etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol. Los dioles particularmente preferentes son etilenglicol y polietilenglicol. En el caso de polietilenglicol, el Pm es preferentemente inferior a 1000, más preferentemente inferior a 500 e incluso más preferentemente inferior a 300. Un Pm en el intervalo de 150 a 250 es particularmente preferente.

50 El componente de isocianato (i) experimenta reacción con (ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Preferentemente el componente etilénicamente insaturado incluye un componente de acrilato y el grupo etilénicamente insaturado es un grupo (met)acrilato. Los componentes de acrilato preferentes se discuten a continuación.

55 Como se usa en el presente documento, el término "(met)acrilato(s)" incluye acrilato(s) y metacrilato(s), como se sabe bien en la técnica.

De manera adecuada, en la reacción entre el componente de isocianato y el componente de acrilato (para formar el

producto de isocianato funcionalizado (1)) no hay reacción entre dos o más componente de isocianatos. Por ejemplo, de manera adecuada no hay reacción entre diisocianatos para formar productos diméricos o triméricos del diisocianato. De forma análoga, de manera adecuada no hay reacción entre dos o más productos de acrilato de uretano durante la formación de un producto de acrilato de uretano de este tipo (1).

5 Al igual que para el componente etilénicamente insaturado, preferentemente el grupo funcional que es reactivo con el grupo de isocianato del isocianato es un grupo funcional hidroxilo, capaz de reaccionar para formar un grupo uretano. Por lo tanto, preferentemente el producto de isocianato funcionalizado es un producto de acrilato de uretano.

10 El componente etilénicamente insaturado (ii) puede comprender una o más componentes para la reacción con el componente o cada componente de isocianato (i). De manera adecuada el componente etilénicamente insaturado (ii) incluye al menos un componente que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados. Por lo tanto, el componente etilénicamente insaturado pueden incluir un componente de acrilato que tiene al menos dos grupos (met)acrilato. Esto ayuda en la formación de una red de reticulada adecuada en la resina acabada y contribuye a la combinación de propiedades de tracción y flexión excelentes, así como una HDT elevada.

15 Por lo general, un componente de acrilato de este tipo puede incluir al menos uno seleccionado entre di(met)acrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilato de glicerol.

20 Sin embargo, de acuerdo con realizaciones especialmente preferentes, el componente etilénicamente insaturado (ii) incluye algún componente seleccionado para que tenga de 3 a 5 grupos etilénicamente insaturados. Por lo tanto, se puede usar un tri(met)acrilato o(met)acrilato superior tal como tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

25 Preferentemente, el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende una combinación de dos o más componentes.

De manera adecuada el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende una combinación de:

30 (iia) un componente etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 5 grupos etilénicamente insaturados, y
 (iib) un componente etilénicamente insaturado que tiene 1 o 2 grupos etilénicamente insaturados. Más preferentemente, el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende una combinación de:
 (iia) un componente de acrilato que tiene de 3 a 5 grupos (met)acrilato, y
 (iib) un componente de acrilato que tiene 1, o opcionalmente 2, grupos (met)acrilato.

35 En el caso en el que el componente de acrilato comprende un grupo mono(met)acrilato, preferentemente el componente de acrilato comprende un mono-hidroxil mono-(met)acrilato. Los mono(met)acrilatos particularmente preferentes incluyen al menos uno seleccionado entre (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxietilo y similares.

40 Más preferentemente, el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende una combinación de:

45 (iia) un tri(met)acrilato hidroxifuncional y/o un tetra(met)acrilato hidroxifuncional, e
 (iib) un di(met)acrilato hidroxifuncional.

De manera conveniente, la proporción molar de cualquiera de tales componentes (iia) a (iib) proporcionada por la reacción con isocianato (i) es aproximadamente de 80:20 a 20:80, preferentemente de 70:30 a 30:70, más preferentemente de 60:40 a 40:60 y especialmente aproximadamente 55:45.

50 En casos en los que el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende una combinación de componentes, por lo general el producto de isocianato funcionalizado (1) es el producto de reacción de un componente de isocianato (i) con un primer componente etilénicamente insaturado seguido de un segundo componente etilénicamente insaturado.

55 De manera conveniente, la proporción molar de componentes (iia) a (iib) que experimentan reacción con el isocianato (1) es de 80:20 a 20:80, preferentemente de 70:30 a 30:70 y especialmente aproximadamente 65:35.

Preferentemente el producto de isocianato funcionalizado (1) es el producto de reacción de un componente de isocianato (i) con un primer componente etilénicamente insaturado (iia) seguido de reacción con un segundo componente etilénicamente insaturado (iib).

60 Preferentemente, el componente etilénicamente insaturado (ii) incluye al menos uno seleccionado entre di(met)acrilato de trimetilol propano y di(met)acrilato de glicerol. Al menos algún dimetacrilato de glicerol es especialmente preferente, de manera conveniente como un componente (iib).

Más preferentemente, el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende, o opcionalmente consiste en, una combinación de (iia) triacrilato de pentaeritritol e (iib) dimetacrilato de glicerol.

5 El presente inventor ha encontrado que las propiedades de la resina final mejoran, tal como es preferente, si la cantidad de componente etilénicamente insaturado (ii) está presente en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato (i). Es decir, el número de grupos funcionales con el grupo isocianato del componente de isocianato (por lo tanto, de manera adecuada el número de grupos hidroxilo) es mayor que el número de grupos isocianato.

10 En particular, el componente etilénicamente insaturado (ii), tal como un componente de hidroxil-acrilato, está preferentemente presente en al menos un 3 %, preferentemente al menos un 5 %, exceso de equivalencia (equivalentes de funcionalidad hidroxilo con respecto a funcionalidad isocianato) con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato. Se pueden conseguir resultados incluso mejores si el componente de hidroxil-acrilato está presente en al menos un 20 % exceso de equivalencia, más preferentemente al menos un 35 % exceso de equivalencia, con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato.

15 Es particularmente preferente que, en el caso en el que el producto de isocianato funcionalizado (1) es el producto de reacción de una combinación de dos o más componentes que proporciona el componente etilénicamente insaturado (ii), cada componente etilénicamente insaturado (iia), (iib) esté presente en cantidades subestequiométricas con respecto al componente de isocianato (i). Sin embargo, preferentemente las cantidades combinadas de componentes etilénicamente insaturados (iia) e (iib) representan preferentemente un exceso estequiométrico de grupos funcionales reactivos con el grupo isocianato, en comparación con el componente de isocianato.

20 Además del producto de isocianato funcionalizado (1), la presente composición de moldeado comprende un componente de monómero (2) en forma de un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

25 Preferentemente el monómero de reticulación del componente de monómero (2) comprende un monómero de divinilo o vinilo superior, acrilato o alilo. Los monómeros de reticulación adecuados incluyen al menos uno seleccionado entre divinil benceno (DVB); un (met)acrilato hidroxil-funcional como se ha discutido anteriormente con respecto al componente de acrilato, tal como di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol; (met)acrilatos di y polifuncionales que no tengan un grupo hidroxilo, tales 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 triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; y versiones etoxiladas o propoxiladas de los (met)acrilatos mencionados anteriormente, tales como 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.

30 De manera conveniente el componente de monómero de reticulación incluye al menos un monómero que no contiene un grupo (met)acrilato, por ejemplo un monómero de vinilo o alilo. Además, en algunas realizaciones en las que el monómero de reticulación incluye un monómero de (met)acrilato, de manera conveniente existe al menos un (met)acrilato di o polifuncional que no tiene un grupo hidroxilo, seleccionado especialmente entre los monómeros enumerados anteriormente.

35 Además, también especialmente en realizaciones en las que el monómero de reticulación incluye un componente de (met)acrilato, de manera conveniente el monómero no contiene un grupo carboxilo libre. (Los monómeros que tienen grupos carboxilo puede ser proporcionados por dímeros/trímeros de ácidos (met)acrílicos, por ejemplo).

40 De acuerdo con realizaciones de la invención, el componente de monómero de reticulación (2) incluye al menos un componente que tiene dos grupos etilénicamente insaturados y especialmente incluye uno o más seleccionados entre di(met)acrilato de glicerol, divinil benceno, di(met)acrilato de etilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol.

45 En realizaciones especialmente preferentes el componente de monómero de reticulación (2) incluye al menos algún monómero que tiene al menos 3 grupos etilénicamente insaturados, opcionalmente además de, o en lugar de, el componente de monómero de reticulación que tiene 2 grupos etilénicamente insaturados. Por lo tanto, de manera adecuada, el componente de monómero de reticulación (2) incluye un monómero que tiene hasta 8, preferentemente hasta 6 y lo más preferentemente 4 o 3 grupos etilénicamente insaturados.

50 Por lo tanto, el componente de monómero de reticulación (2) también puede incluir opcionalmente uno o más seleccionados entre tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) y versiones etoxiladas y propoxiladas de los mismos.

55 De manera adecuada algún monómero de reticulación (2) se puede proporcionar con un exceso estequiométrico del componente etilénicamente insaturado (ii). De forma análoga, en el caso de que el exceso estequiométrico se ha proporcionado por la combinación de componentes etilénicamente insaturados (iia) e (iib), algún monómero de

reticulación (2) se puede proporcionar mediante el exceso de un componente (iia) o (iib). En tales realizaciones, preferentemente un exceso de componente (iib) proporciona algún monómero de reticulación (2).

5 En realizaciones especialmente preferentes, el di(met)acrilato de glicerol se incluye como as un monómero de reticulación (2), proporcionado como as un exceso de componente etilénicamente insaturado (iib).

Además o como alternativa, al menos algún monómero de reticulación (2) se puede proporcionar mediante componentes en combinación con un componente etilénicamente insaturado (ii) proporcionado por la reacción con el componente de isocianato (i).

10 De manera adecuada, además del monómero de reticulación, el componente de monómero (2) también incluye al menos un monómero de diluyente reactivo, monómero de diluyente reactivo que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado. Un monómero de diluyente reactivo de este tipo se puede copolimerizar con el producto de isocianato funcionalizado usando polimerización de radicales libres. Por lo tanto, un monómero de diluyente reactivo de este tipo no se usa preferentemente como monómero de reticulación.

20 Los ejemplos preferentes de un monómero de diluyente reactivo que comprende un grupo etilénicamente insaturado incluyen monómeros aromáticos de vinilo, especialmente estireno, metilestireno, etil estireno, estireno halogenado y vinil tolueno. Los monómeros de este tipo se pueden añadir a la composición de reactivo que comprende el componente de isocianato (i) y el componente etilénicamente insaturado (ii) (es decir, antes de la reacción), por ejemplo a viscosidad menor durante la reacción para formar el producto de acrilato de uretano.

25 Es especialmente preferente que el sistema de monómero de diluyente reactivo incluya al menos algún monómero aromático de vinilo, tal como estireno y/o viniltolueno.

30 De manera adecuada al menos una parte del monómero de diluyente reactivo se puede proporcionar mediante un exceso estequiométrico de componente etilénicamente insaturado (ii). De forma análoga, en el caso de que un exceso estequiométrico sea proporcionado por la combinación de componentes (iia) e (iib), al menos una parte del monómero de diluyente reactivo se puede proporcionar mediante el exceso de componentes etilénicamente insaturados.

35 De manera adecuada, el componente de monómero (2) comprende más de un monómero. Preferentemente el componente de monómero comprende al menos un monómero de diluyente reactivo que tiene un enlace etilénicamente insaturado y al menos un monómero de reticulación que tiene dos o más enlaces etilénicamente insaturados. Más preferentemente, el componente de monómero (2) comprende al menos un monómero de diluyente reactivo que tiene un enlace etilénicamente insaturado y al menos un monómero de reticulación que tiene más de dos enlaces etilénicamente insaturados. De forma particularmente preferente, el componente de monómero (2) comprende al menos un monómero de reticulación que tiene de tres a cinco y especialmente tres y/o cuatro enlaces etilénicamente insaturados.

40 Preferentemente, el componente de monómero (2) comprende un monómero de diluyente reactivo aromático de vinilo y al menos uno de divinil benceno y un acrilato que tiene al menos dos grupos (met)acrilato seleccionados como monómero(s) de reticulación. Más preferentemente se puede incluir un acrilato que tiene al menos tres y especialmente al menos cuatro grupos (met)acrilato además de, o como alternativa, al acrilato que tiene dos grupos (met)acrilato.

45 En una composición particularmente preferente, el componente de monómero comprende un monómero de diluyente aromático de vinilo y al menos un di(met)acrilato junto con al menos un tri(met)acrilato y/o tetra(met)acrilato. Preferentemente el componente de monómero (2) comprende una combinación de di(met)acrilato seleccionado entre uno o más de dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de etilenglicol y diacrilato de tripropilenglicol, junto con al menos uno de un (met)acrilato superior seleccionado entre triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxiethyl) y tetraacrilato de pentaerithritol. Las combinaciones preferentes de este tipo se pueden usar con un monómero de diluyente reactivo seleccionado entre uno o más de estireno y vinil tolueno.

50 De forma más general, con respecto a las cantidades relativas del monómero de diluyente reactivo y el monómero de reticulación, la proporción, en términos de % en peso basándose en el peso total de monómero de diluyente reactivo y monómero de reticulación, del monómero de diluyente reactivo con respecto al monómero de reticulación (incluyendo cualquiera de tales monómero de diluyente reactivo y/o monómero de reticulación proporcionados mediante el exceso estequiométrico del componente de acrilato o combinación de componentes de acrilato) está preferentemente en el intervalo de 10:90 a 50:50. Más preferentemente la proporción está en el intervalo de 10:90 a 45:55. Más preferentemente la proporción está en el intervalo de 10:90 a 40:60.

60 De manera adecuada al menos un 5 % en peso del peso total de monómero de diluyente reactivo y monómero de reticulación está proporcionado por el exceso estequiométrico del componente etilénicamente insaturado total (ii) que tiene un grupo funcional para reacción con el grupo isocianato, más preferentemente al menos un 7 % en peso, más preferentemente al menos 9 % en peso, lo más preferentemente al menos 10 % en peso. Es particularmente preferente que de aproximadamente un 10 a un 12 % en peso sea proporcionado por el exceso estequiométrico de

un componente de acrilato que tenga dos grupos (met)acrilato. En realizaciones preferentes, entre un 5 % en peso y un 15 % en peso de componente (2) está proporcionado por un exceso de dimetacrilato de glicerol.

5 De forma análoga, las cantidades relativas del producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero (2) (monómero de reticulación y monómero de diluyente reactivo) también pueden influir en las propiedades de tracción y flexión de la resina reticulada. Preferentemente la proporción de producto de isocianato funcionalizado (1) con respecto a componente de monómero (2), en términos de % en peso basándose en el peso total de producto de isocianato funcionalizado y componente de monómero, está en el intervalo de 80:20 a 20:80. Más preferentemente la proporción está en el intervalo de 70:30 a 30:70, más preferentemente de 65:35 a 35:65 y lo más preferentemente en el intervalo de 60:40 a 40:60.

15 De manera conveniente la proporción de peso de producto de isocianato funcionalizado (1) con respecto a componentes de reticulación del componente de monómero (2) está en el intervalo de 80:20 a 20:80, especialmente de 70:30 a 30:70, de manera adecuada de 65:35 a 35:65 y lo más preferentemente de 60:40 a 40:60.

20 Para que la reacción proporcione el producto de isocianato funcionalizado, de manera adecuada el componente de isocianato (i) y el componente etilénicamente insaturado (ii) se hacen reaccionar a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C, más preferentemente de 70 °C a 90 °C. De manera más adecuada, el componente de isocianato y el componente etilénicamente insaturado se hacen reaccionar a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 85 °C.

25 Preferentemente la reacción entre el componente de isocianato (i) y el componente etilénicamente insaturado (ii) se continúa hasta que el contenido de isocianato es inferior a un 1 %, preferentemente inferior a un 0,5 % y de manera conveniente entre un 0,1 % y un 0,3 % (tal como se mide de acuerdo con el método que se discute a continuación en relación a los Ejemplos).

De manera adecuada, el proceso incluye la adición de un catalizador para catalizar la reacción entre el componente etilénicamente insaturado (ii) y el componente de isocianato (i) para proporcionar un producto de isocianato funcionalizado (1).

30 Un catalizador preferente es una sal metálica, más preferentemente un carboxilato metálico. Los catalizadores de estaño son preferentes, especialmente el dilaurato de dibutilestaño.

35 Las realizaciones particularmente preferentes de la invención se refieren a una composición reticulable adecuada para moldeado que comprende:

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

40 (i) un componente de isocianato que tiene 2, 3 o 4 grupos isocianato y que se obtiene a partir de al menos uno de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isofoforona, y
(ii) un tri(met)acrilato hidroxil funcional y opcionalmente también una cantidad estequiométrica menor de un di(met)acrilato hidroxil funcional; y

45 (2) un componente de monómero que comprende un monómero de diluyente aromático de vinilo y un monómero de reticulación que es uno o más seleccionados entre un di(met)acrilato y/o un tri(met)acrilato y/o un tetra(met)acrilato.

Las realizaciones específicas a modo de ejemplo se refieren a una composición reticulable adecuada para moldeado que comprende:

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

(i) un componente de isocianato que tiene 2, 3 o 4 grupos isocianato y que se obtiene a partir de al menos uno de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isofoforona, y
55 (ii) al menos uno de tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol; y

(2) un componente de monómero que comprende monómero de diluyente reactivo aromático de vinilo y un monómero de reticulación que incluye uno o más seleccionados entre: di(met)acrilatos (especialmente dimetacrilato de glicerol y dimetacrilato de etilenglicol), tri(met)acrilatos (especialmente triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato) y tetra(met)acrilatos (especialmente tetraacrilato de pentaeritritol).

60

Además, la presente invención proporciona una composición reticulable que comprende:

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

- (i) un componente de isocianato que tiene 2, 3 o 4 grupos isocianato, e
- (ii) un di(met)acrilato o (met)acrilato superior hidroxil funcional; y

5 (2) un componente de monómero que comprende un monómero de diluyente reactivo y un monómero de reticulación que es un di(met)acrilato o (met)acrilato superior;

en el que la composición, cuando está curada, presenta uno o más de:

- 10 (a) una HDT de al menos 260 °C, especialmente al menos 280 °C; y/o
- (b) una HDT de al menos 60 °C superior a la temperatura de curado, cuando se cura a no más de 200 °C.

15 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a la provisión de un producto de isocianato funcionalizado (1) de este tipo tal como se proporciona en el primer aspecto de la invención. Las características preferentes descritas con respecto al primer aspecto de la invención también se pueden aplicar a este aspecto.

Las realizaciones de este aspecto de la invención se refieren a

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

- 20 (i) un componente de isocianato que tiene 2, 3 o 4 grupos isocianato y que se obtiene a partir de al menos uno de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona, y
- (ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo el grupo isocianato y al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

25 Las realizaciones anteriores se refieren a

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

- 30 (i) un componente de isocianato que tiene 2, 3 o 4 grupos isocianato y que se obtiene a partir de al menos uno de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona, y
- (ii) un tri(met)acrilato o (met)acrilato superior hidroxil funcional, especialmente al menos uno de tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol, opcionalmente en combinación con una cantidad estequiométricamente menor de hidroxil di(met)acrilato.

35 Un isocianato funcionalizado particularmente preferente de acuerdo con realizaciones de la invención es uno basado en el producto de reacción de un trimero de diisocianato de isoforona y una combinación de un di(met)acrilato y tri(met)acrilato hidroxil funcional, especialmente triacrilato de pentaeritritol y dimetacrilato de glicerol.

40 Una realización preferente adicional proporciona un isocianato funcionalizado basado en el producto de reacción de un 1,6-diisocianatohexano modificado con uretidona que tiene una funcionalidad isocianato entre 2 y 3 y una combinación de di- y tri(met)acrilatos hidroxil funcionales, especialmente triacrilato de pentaeritritol y dimetacrilato de glicerol.

45 De manera adecuada, la composición de moldeado experimenta reticulación mediante el uso de un iniciador para iniciar la reticulación del producto de isocianato funcionalizado. Por lo tanto, el iniciador es un iniciador de radicales libres, es decir, proporciona una fuente de radicales libres para iniciar la polimerización de radicales libres. Los iniciadores apropiados son los propuestos para curado térmico (ya sea a temperaturas ambientales o elevadas) en lugar de los que requieren activación con UV.

50 Preferentemente, el iniciador incluye al menos uno seleccionado entre un peróxido, una sal metálica y una amina. Más preferentemente el iniciador está en forma de un líquido.

55 Los iniciadores adecuados para curado a temperatura ambiente incluyen peróxido de dibenzoilo, peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de cumeno y otros peróxidos de metil etil cetona conocidos como MEKP de reactividad media y elevada. Para curado a temperaturas elevadas, los iniciadores a modo de ejemplo incluyen peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumilo, perésteres y peracetales.

60 Preferentemente el peróxido se selecciona entre peróxido de metil etil cetona, perbenzoato de t-butilo (por ejemplo, disponibles como Trigonox C de Akzo Nobel).

Además, se puede usar peróxido de benzoilo o peróxido de ciclohexanona con un acelerador de amina tal como dimetilo o dietil anilina.

65 Preferentemente la sal metálica es octoato de cobalto.

Preferentemente el iniciador comprende tanto peróxido de metil etil cetona como octoato de cobalto.

Como se ha analizado anteriormente, las composiciones de moldeo de la presente invención, son capaces de proporcionar composiciones reticuladas que tienen una HDT de al menos 260 °C, tal como se mide de acuerdo con el protocolo que se describe en los Ejemplos. Más preferentemente tienen una HDT de al menos 265 °C y lo más preferentemente al menos 270 °C y especialmente al menos 280 °C.

5 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una resina reticulada obtenida a partir de una composición de moldeo del primer aspecto de la invención y que presenta una HDT de al menos 260 °C, preferentemente al menos 280 °C, cuando se cura a 200 °C.

10 Además, un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una resina reticulada obtenida a partir de una composición de moldeo del primer aspecto de la invención que presenta una HDT de al menos 60 °C y más preferentemente al menos 70 °C, especialmente 80 °C, superior a la temperatura de curado.

15 Las resinas reticuladas de este tipo son especialmente adecuadas para refuerzo y uso en procesos de moldeo.

Por lo tanto, las realizaciones de la invención se refieren a una composición de moldeo reticulable de acuerdo con el primer aspecto de la invención y que comprende adicionalmente (3) un componente de refuerzo.

20 El componente de refuerzo comprende preferentemente fibra u otro material alargado tal como hebras, cintas, cables, fibras cortas o tubos.

Preferentemente las fibras u otro material alargado están formados por material inorgánico. Los ejemplos de fibras inorgánicas adecuadas incluyen fibras de vidrio y fibras de boro.

25 Como alternativa o adicionalmente, se pueden usar fibras orgánicas, tales como fibras de carbono y fibras Kevlar (en ocasiones conocidas como Aramida).

También son adecuadas las fibras naturales tales como fibras celulósicas, que incluyen fibra de cáñamo, fibra de sisal, fibra de yute, fibra de kenaf y fibras de papel.

30 Preferentemente las fibras son fibras cortadas. Preferentemente las fibras son fibras no tejidas, por ejemplo, una estera no tejida.

35 Los ejemplos de las denominadas fibras cortas incluyen fibras cortas de grafito, fibras cortas de carburo de silicio, nitruro de silicio y similares.

Los cables apropiados incluyen cables metálicos, en particular cables de acero de alta resistencia y cables de tungsteno.

40 Los nanotubos de carbono son un componente de refuerzo preferente en forma de tubo.

Sin embargo, el componente de refuerzo también puede encontrarse en otras formas. Por ejemplo, el vidrio también se puede incorporar como copos de vidrio. Como refuerzo también se pueden usar materiales de carga en partículas, siendo algunos ejemplos las partículas de arcilla y partículas de escala nanométrica tales como nano-sílice, nano-titanios y nano-plata.

45 Preferentemente el componente de refuerzo comprende fibras.

50 Más preferentemente el componente de refuerzo comprende fibras de vidrio, lo más preferentemente fibras cortadas de vidrio en forma de estera de hebra cortada. Dicha estera de hebra cortada puede ser del tipo unido por emulsión o del tipo unido por polvo.

55 Preferentemente el componente de refuerzo está presente en una cantidad de al menos un 10 % en peso o más, basándose en el peso total de la resina reforzada final. Más preferentemente, el componente de refuerzo está presente en una cantidad de al menos un 20 % en peso, más preferentemente al menos un 30 % en peso y lo más preferentemente al menos un 35 % en peso.

60 En una composición particularmente preferente, el componente de refuerzo es fibra de vidrio y está presente en una cantidad de al menos un 30 % en peso, más preferentemente al menos un 35 % en peso.

Además del componente de refuerzo, la composición de moldeo también puede incluir cargas y/u otros aditivos convencionales.

65 Preferentemente, la composición también incluye un inhibidor, para evitar la reacción de radicales libres no deseada o prematura antes del proceso de moldeo deseado. Los inhibidores adecuados incluyen quinonas y fenoles sustituidos. Las quinonas a modo de ejemplo particularmente preferentes incluyen 2-metil-1,4-benzoquinona,

metilhidroquinonas, 1,4 naftaquinona, 1,4 benzoquinona, hidroquinona y mezclas de las mismas. Los fenoles sustituidos preferentes a modo de ejemplo incluyen 4-metoxifenol, 4-terc-butil-catecol y 4-metil-2,6-di-terc-butil fenol.

5 En la práctica, una composición de moldeo reticulado de acuerdo con la presente invención se adapta para su uso con un componente de refuerzo y se puede proporcionar a los usuarios finales que a continuación añaden el componente de refuerzo deseado.

La presente invención también se refiere a kits que comprenden los diversos componentes necesarios para curar/reticular las composiciones.

10 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un kit que comprende

(A)

15 (1) un producto de isocianato funcionalizado que tiene al menos seis grupos etilénicamente insaturados que es el producto de reacción de

(i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de dos o más, y

20 (ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados; y

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

25 en el que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero (2) se seleccionan para que tengan al menos tres grupos etilénicamente insaturados;

y

(B) un componente de refuerzo.

30 De manera adecuada, el kit comprende adicionalmente (C) un iniciador para iniciar la reticulación del producto de isocianato funcionalizado. Por lo tanto, el iniciador es un iniciador de radicales libres, es decir, este proporciona una fuente de radicales libres para iniciar la polimerización de radicales libres. Por lo general, en el uso, el iniciador (C) se combina con el producto de isocianato funcionalizado (1) y/o componente de monómero (2) de (A) y la resina iniciada de ese modo se combina con el componente de refuerzo.

El kit puede comprender adicionalmente un inhibidor (D), como se describe en el presente documento, para inhibir la reacción prematura de radicales libres. De nuevo, por lo general éste se incluye con el componente (A) que contiene el producto de isocianato funcionalizado (1) y el componente de monómero (2).

40 Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, a estos aspectos.

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

45 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una resina reticulada que comprende

(A) el producto de reacción reticulado de

50 (1) un producto de isocianato funcionalizado que tiene al menos seis grupos etilénicamente insaturados que es el producto de reacción de

(i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de dos o más, y

55 (ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados; y

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

60 en la que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero (2) se seleccionan para que tengan al menos tres grupos etilénicamente insaturados;

y

65 (B) un componente de refuerzo.

Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, a estos aspectos.

Preferentemente la resina reticulada está en forma de un artículo moldeado.

5 La presente invención también se refiere a artículos compuestos, en particular laminados, preparados a partir de las composiciones reforzadas que se describen en el presente documento.

10 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo compuesto que comprende al menos una, opcionalmente al menos dos capas de material polimérico, en el que al menos una de las capas comprende (A) una resina de isocianato funcionalizada reticulada, siendo la resina de isocianato funcionalizada reticulada formada a partir de

15 (1) un producto de isocianato funcionalizado que tiene al menos seis grupos etilénicamente insaturados que es el producto de reacción de

(i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de dos o más, y

(ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados; y

20 (2) un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, en el que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero (2) se seleccionan para que tengan al menos tres grupos etilénicamente insaturados;

25 y
(B) un componente de refuerzo.

Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, a estos aspectos.

30 Preferentemente el artículo compuesto es un laminado.

Preferentemente la composición de una segunda capa del artículo compuesto diferente a la de la primera capa.

35 Sin embargo, preferentemente, la segunda capa también comprende un producto de isocianato funcionalizado reticulado (A). De manera adecuada, la segunda capa no incluye un componente de refuerzo.

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

40 Cada capa en sí misma puede comprender 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. Una colocación de este tipo se puede producir colocando el componente de refuerzo, por ejemplo fibras de vidrio, en una serie de capas y a continuación reticulando la resina. Como alternativa, se pueden preparar múltiples capas aplicando, y a continuación reticulando, cada capa.

45 Además, no es necesario que ninguna capa de un material compuesto tenga una composición uniforme a través de la misma. Por ejemplo un material compuesto puede incluir una capa que comprende una o más regiones ricas en materia de refuerzo y una o más regiones que contengan niveles inferiores, o libres de, material de refuerzo.

50 Una realización preferente de un material compuesto puede comprender una sola capa de resina de isocianato funcionalizada reticulada que contiene al menos una región rica en material de refuerzo.

La presente invención también se refiere a procesos para preparar los productos, composiciones, resinas y artículos compuestos descritos en el presente documento.

55 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para preparar una composición de moldeado reticulable, método que comprende las etapas de

(I) formar un producto de isocianato funcionalizado (1), se define en el presente documento a partir de la reacción de

60 un componente de isocianato (i), y
un componente etilénicamente insaturado (ii); y

65 (II) añadir al producto de reacción de (1) un componente de monómero (2) que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, a estos aspectos.

5 Como se ha analizado anteriormente, el componente de monómero (2) incluye preferentemente, además del monómero de reticulación, un monómero de diluyente reactivo que tiene al menos un grupo etilénicamente insaturado.

Además, en este aspecto, el monómero de diluyente reactivo se añade de manera adecuada a la mezcla de reacción del componente de isocianato (i) y el componente etilénicamente insaturado (ii). En otras palabras, se añade a la composición antes o durante la reacción del componente de isocianato y del componente etilénicamente insaturado.

10 Por lo tanto, el proceso incluye preferentemente la etapa adicional de añadir un componente de monómero que comprende un monómero de diluyente reactivo a la mezcla de reacción del componente de isocianato (i) y el componente etilénicamente insaturado (ii).

15 Se ha encontrado que un monómero de diluyente reactivo de este tipo puede reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, ayudando de ese modo a hacer que la reacción se acerque más a la finalización. Además, especialmente en el caso en el que el componente etilénicamente insaturado es un componente de acrilato, a continuación el monómero de diluyente reactivo se puede incorporar posteriormente en el polímero de acrilato de uretano mediante polimerización de radicales libres, preferentemente al mismo tiempo que el monómero de reticulación reacciona para reticular el producto de acrilato de uretano.

Además, el proceso puede incluir la adición de al menos una cierta cantidad de monómero de reticulación a la mezcla de reacción del componente de isocianato (i) y del componente etilénicamente insaturado (ii).

25 Por ejemplo, un componente etilénicamente insaturado (ii) se puede proporcionar como una mezcla con al menos una cierta cantidad de monómero de reticulación (2). Un ejemplo preferente de la presente realización se refiere al uso de un monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo como componente (ii) que contiene al menos una cierta cantidad de monómero de acrilato para la reacción de reticulación posterior.

30 De manera adecuada, las etapas de reacción (I) e (II) se producen en presencia de un monómero aromático de vinilo, por ejemplo tal como estireno (es decir, la etapa (I) incluye preferentemente proporcionar estireno) que a continuación por sí mismo reacciona preferentemente en una etapa de reticulación posterior.

35 En un aspecto adicional relacionado, la presente invención también proporciona el uso de un isocianato funcionalizado como se define en el presente documento en un método para preparar una composición de moldeado reticulable que comprende un componente de refuerzo como se define en el presente documento.

40 Por lo tanto, en una parte preferente de este aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición de moldeado reticulable como se define en el presente documento en un método para preparar una resina reticulada que comprende un componente de refuerzo como se define en el presente documento.

Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, al presente aspecto.

45 Como se ha analizado anteriormente, las composiciones proporcionadas a fabricantes que desean preparar una resina reforzada de la presente invención podrían no incluir el componente de refuerzo, que los fabricantes pueden añadir posteriormente. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso para preparar una composición de moldeado reticulable obtenida a partir de un producto de isocianato funcionalizado que se puede usar con un componente de refuerzo, especialmente para impregnar un componente de refuerzo.

50 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para preparar una composición de moldeado reticulable de acuerdo con el primer aspecto de la invención, método que comprende las etapas de

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

55 un componente de isocianato (i); y
un componente etilénicamente insaturado (ii), y

60 (II) añadir al producto de reacción de (1) un componente de monómero (2) que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, a estos aspectos.

5 En un aspecto adicional relacionado, la presente invención también proporciona el uso de un producto de isocianato funcionalizado como se define en el presente documento en un método para preparar una composición de moldeo reticulable como se define en el presente documento que se puede combinar con un componente de refuerzo. Dependiendo de la aplicación deseada, el componente de refuerzo se puede añadir a la composición reticulable, o la composición se puede añadir al componente de refuerzo.

10 Como se ha analizado anteriormente, el producto de isocianato etilénicamente insaturado se proporciona preferentemente mediante un componente de acrilato, y lo más preferentemente una mezcla de componentes de acrilato.

10 Por lo tanto, en una parte preferente de este aspecto, la presente invención proporciona el uso de un acrilato de uretano como se define en el presente documento en un método para preparar una composición de acrilato de uretano reticulable como se define en el presente documento que se puede combinar con un componente de refuerzo.

15 Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, al presente aspecto.

La presente invención también se refiere a un proceso para preparar una resina reticulada reforzada.

20 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para preparar una resina reticulada reforzada, método que comprende las etapas de

- 25 (I) formar un producto de isocianato funcionalizado (1) a partir de la reacción de un componente de isocianato (i); y un componente etilénicamente insaturado (ii);
 (II) añadir al producto de reacción (1) un componente de monómero (2) que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados;
 (III) combinar un componente de refuerzo con la mezcla de (1) y (2); y
 30 (IV) realizar la reacción de reticulación entre el componente de monómero y el producto de isocianato funcionalizado.

Las características opcionales y preferentes del primer aspecto y de cualquiera de los otros aspectos en el presente documento también se pueden aplicar, de manera individual o en cualquier combinación, a estos aspectos.

35 La etapa (IV) de realizar la reacción de reticulación entre el componente de monómero y el producto de isocianato funcionalizado usa preferentemente un iniciador de radicales libres eficaz para el curado térmico. Preferentemente el proceso incluye una etapa (IIa) de añadir iniciador al producto de reacción (1) y componente de monómero (2) justo antes de la incorporación del componente de refuerzo.

40 Preferentemente el iniciador incluye peróxido de metil etil cetona y octoato de cobalto.

Preferentemente el proceso incluye la etapa adicional (V) curar la composición de resina.

45 De manera adecuada la etapa de curar la resina incluye una etapa de curado y una etapa de curado posterior. De manera adecuada la etapa de curado se produce a temperatura ambiente. Una duración habitual es de 5 a 15 horas. Por ejemplo, se puede dejar que la resina cure durante una noche.

50 El presente inventor ha encontrado que una etapa de curado posterior puede ser beneficiosa para conseguir una HDT elevada y buenas propiedades de tracción y flexión.

De manera adecuada, la etapa de curado posterior comprende calentar la composición de resina a una temperatura superior a 60 °C, preferentemente superior a 70 °C, más preferentemente superior a 75 °C. Una temperatura preferente es semanalmente 80 °C. Preferentemente la temperatura no es superior a 100 °C.

55 Preferentemente, tal curado posterior a temperatura elevada se produce durante al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas. Una duración preferente es aproximadamente 5 horas.

Preferentemente la etapa de curado posterior comprende dos etapas de curado posterior.

60 La segunda etapa de curado posterior se produce preferentemente a una temperatura superior a 100 °C, preferentemente superior a 150 °C, más preferentemente superior a 180 °C. Una temperatura preferente es aproximadamente 200 °C. Preferentemente la temperatura no es superior a 300 °C.

65 La segunda etapa de curado posterior se produce durante al menos 1 hora, preferentemente al menos 2 horas. Una duración preferente es aproximadamente 3 horas.

Cualquier combinación de estas temperaturas y vibraciones se puede usar en una etapa de curado posterior de dos

etapas. Sin embargo, de manera adecuada la primera etapa de curado posterior se produce a una temperatura inferior a la de la segunda etapa curado posterior. De manera adecuada el curado posterior durante la primera etapa se produce durante un periodo de tiempo más largo que el de la segunda etapa.

5 En una etapa de curado posterior preferente, la composición de resina se cura posteriormente en una primera etapa a una temperatura en el intervalo de 60 a 100 °C durante aproximadamente 5 horas, seguido de curado posterior en una segunda etapa a una temperatura en el intervalo de 150 a 300 °C durante aproximadamente 3 horas.

10 En una etapa de curado preferente en particular, la composición de resina se cura en una primera etapa a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 5 horas, seguido de curado en una segunda etapa a aproximadamente 200 °C durante aproximadamente 3 horas.

La presente invención también se refiere a un proceso para reticular una composición "preparada" que comprende un producto de isocianato funcionalizado y un monómero de reticulación.

15 Por lo tanto, en un aspecto adicional, relacionado, la presente invención proporciona un proceso para preparar una resina reticulada, método que comprende las etapas de

(l) combinar un componente de refuerzo, y un iniciador de reticulación con una composición que comprende

20 (1) un producto de isocianato funcionalizado, cuyo producto es el producto de reacción de un componente de isocianato (i); y
un componente etilénicamente insaturado (ii); y
25 (2) un componente de monómero que comprende un agente de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

La presente invención también se refiere a un proceso para preparar un artículo compuesto, opcionalmente un laminado.

30 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para formar un artículo compuesto que comprende las etapas de

(A) formar una primera capa compuesta por un material polimérico, y
35 (B) formar una segunda capa que comprende una resina de isocianato funcionalizado reforzada reticulada formada a partir del producto de reacción reticulado de

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

40 un componente de isocianato (i); y
un componente etilénicamente insaturado (ii), y

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

45 Preferentemente el artículo compuesto es un laminado.

Preferentemente la segunda capa se forma sobre o adyacente a la primera capa.

50 Preferentemente la segunda capa se forma por aplicación de una composición de acrilato de uretano que comprende el producto de acrilato de uretano, el componente de monómero y el componente de refuerzo, e iniciando la reacción entre el producto de acrilato de uretano y el componente de monómero.

Preferentemente el artículo compuesto se forma en un molde. Preferentemente las etapas (A) y/o (B) incluyen la formación de las respectivas capas en un molde.

55 Preferentemente el artículo compuesto o resina reticulada está en forma de un artículo moldeado.

60 Cada uno de los aspectos descritos anteriormente se puede combinar con uno, más de uno o todos los demás aspectos y características dentro de cada uno de los aspectos se pueden combinar con características de los otros aspectos. Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición, producto, artículo compuesto, proceso o uso incluyendo uno, más de uno o todos los aspectos previos.

A continuación se describirán las realizaciones preferentes con más detalle, a modo de ejemplo.

Descripción de Realizaciones de la InvenciónMateriales y Métodos

5 Vestanat T1890/100 es un trímero de diisocianato de isoforona patentado disponible en Degussa GmbH. Tiene un contenido de isocianato de un 17.3 ± 0.3 % en peso y una funcionalidad NCO entre 3 y 4.

Desmodur N3400 es un 1,6-diisocianato hexano modificado con uretidona patentado disponible en Bayer AG. Tiene un contenido de isocianato de un 21.8 ± 0.7 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2.5.

10 SR444D es una calidad comercial de triacrilato de pentaeritritol disponible en Sartomer Co. Inc.*

PETIA es una calidad comercial alternativa de triacrilato de pentaeritritol, obtenida en UCB S.A.*

15 *Ambos productos comerciales también contienen tetraacrilato de pentaeritritol como impureza.

SR368 es una calidad comercial de triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) disponible en Sartomer Co. Inc.

20 Fascat 4202HP es un catalizador de reacción basado en estaño patentado disponible en Atofina.

Butanox LPT es un peróxido de metil etil cetona patentado disponible en Akzo Nobel.

La solución Q es una solución al 33 % en peso de hidroquinona en dietilenglicol.

25 El acelerador G es una solución de octoato de cobalto(II) en estireno disponible en Scott Bader Company Limited, siendo la concentración de cobalto de un 1.00 % en peso.

El acelerador E es una solución de octoato de cobalto(II) en estireno disponible en Scott Bader Company Limited, siendo la concentración de cobalto de un 0.42 % en peso.

30 El contenido de isocianato de las mezclas de reacción descritas, durante el procesamiento, se determina por disolución de una pequeña muestra de la mezcla (0.5 - 1.5 g) en tetrahidrofurano seco, reaccionando el isocianato residual con una cantidad medida de di-n-butilamina y haciendo una retrovaloración de la di-n-butilamina que no reacciona con ácido clorhídrico 0.1 M.

35 El tiempo de gelificación de las resinas líquidas descritas se midió a 25 °C de acuerdo con el Método 835C, Parte 8 de la norma BS2782 (1980) usando un temporizador de gel Techne como el dispositivo de sincronización mecanizado. En este método, 100 g de resina iniciada con un 2 % de Acelerador G más un 2 % de Butanox LPT y mantenida a 25 °C mientras que el tiempo de gelificación se determina por medio de un émbolo de movimiento vertical impulsado por el temporizador de gel Techne.

40 Las viscosidades de cono y placa ICI de las resinas líquidas se midieron a 25 °C usando un viscosímetro fabricado por Research Equipment (Londres) Limited, equipado con un cono de 19.5 mm girando a 750 rpm.

45 Las temperaturas de deflexión térmica se determinaron de acuerdo con el método de la norma BS EN ISO 75-2, Método A, (1996). En la preparación de las piezas de ensayo de acuerdo con este Método, las resinas líquidas se curaron con un 2 % en peso de Acelerador G más un 2 % en peso de Butanox LPT, quedando las muestras de ensayo curadas en reposo a temperatura ambiente durante una noche antes de su curación posterior tal como se indica dentro de la tabla de resultados de ensayo.

50 Se prepararon laminados reforzados con vidrio con cuatro capas de estera de hebras de vidrio cortadas unidas con polvo de 450 gsm (calidad M273A de Owens Corning), siendo de nuevo la resina iniciada con un 2 % en peso de Acelerador G más un 2 % en peso de Butanox LPT antes de almacenar los laminados a mano. Estos laminados se dejaron curar durante una noche a temperatura ambiente, seguido por un jurado posterior durante 5 horas a 80 °C, a continuación 3 horas a 200 °C. Las propiedades de tracción de estos laminados se midieron usando el método de la norma BS EN ISO 527-4 (1997). Las propiedades de flexión se midieron con el método de la norma BS EN ISO 14125 (1998), Método A. (Siendo la estera de hilo cortado un refuerzo denominado grueso, se usaron muestras de ensayo de 25 mm de ancho, tal como lo indica la Norma para refuerzos gruesos.) Los contenidos de vidrio se determinaron usando el método de la norma EN 60 (1977).

60 Ejemplo 1

65 En un matraz de fondo redondo con tapa, de 2 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de anclaje motorizado y sonda de temperatura se cargaron 516.09 g de Vestanat 1890/100, 226.26 g de estireno, 0.48 g de Fascat 4202HP y una mezcla de inhibidores que consistía en 0.60 g de 1,4-naftaquinona, 0.15 g de 1,4-benzoquinona y 1.8 g de Solución Q. Esta mezcla se calentó, con agitación, a una temperatura entre 80 °C y 85 °C antes de comenzar

la adición gota a gota de 696.94 g de Sartomer SR444D. Esta etapa de adición duró 100 minutos, manteniendo la temperatura entre 80 °C y 85 °C durante este periodo de tiempo. La reacción es exotérmica, de modo que la variación de la tasa de adición es un medio mediante el que se puede conseguir el mantenimiento de una temperatura constante del lote. Una vez que se completó esta adición, la mezcla de reacción se agitó a 80-85 °C durante 30 minutos, hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 1.45 %. A continuación se añadieron 253.21 g de dimetacrilato de glicerol gota a gota durante 45 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 80 °C y 85 °C. Después de finalizar esta adición, la mezcla se agitó a 80-85 °C hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 0.26 %, lo que necesitó aproximadamente tres horas. A continuación se enfrió a una temperatura inferior a 40 °C antes de la adición de 306.55 g de divinilbenceno (calidad de un 63 %). El producto era una resina líquida que tenía una viscosidad de 1.3 Pa·s a 25 °C, tal como se mide con el viscosímetro de cono y placa de ICI, y un tiempo de gelificación de 16.8 minutos.

Ejemplo 2

En un matraz de fondo redondo con tapa, de 1 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de anclaje motorizado y sonda de temperatura se cargaron 212.76 g de Desmodur N3400, 112.09 g de estireno, 0.24 g de Fascat 4202HP y una mezcla de inhibidores que consistía en 0.30 g de 1,4-naftaquinona, 0.075 g de 1,4-benzoquinona y 0.9 g de Solución Q. Esta mezcla se calentó, con agitación, a una temperatura entre 80 °C y 85 °C antes de comenzar la adición gota a gota de 393.75 g de PETIA. Esta etapa de adición duró 70 minutos, manteniendo la temperatura entre 80 °C y 85 °C durante este periodo de tiempo. Una vez que se completó esta adición, la mezcla de reacción se agitó a 80-85 °C durante 35 minutos, hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 2.00 %. A continuación se añadieron 126.60 g de dimetacrilato de glicerol gota a gota durante 40 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 80 °C y 85 °C. Después de finalizar esta adición, la mezcla se agitó a 80-85 °C hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 0.11 %, lo que necesitó aproximadamente dos horas y media. A continuación se enfrió a una temperatura inferior a 40 °C antes de la adición de 153.28 g de divinilbenceno (calidad de un 63 %). El producto era una resina líquida que tenía una viscosidad de 0.6 Pa·s a 25 °C, tal como se mide con el viscosímetro de cono y placa de ICI, y un tiempo de gelificación de 8.3 minutos.

Ejemplo Comparativo C1

En un matraz de fondo redondo con tapa, de 1 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de anclaje motorizado y sonda de temperatura se cargaron 265.618 g de diisocianato de isofozona, 158.263 g de estireno y una mezcla de inhibidores que consistía en 0.3 g de 1,4-naftaquinona, 0.075 g de 1,4-benzoquinona y 0.9 g de Solución Q. Esta mezcla se calentó, con agitación, a una temperatura entre 80 °C 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 acrilato de 2-hidroxietilo. Esta etapa de adición duró 35 minutos, manteniendo la temperatura entre 80 °C y 85 °C durante este periodo de tiempo. Una vez que se completó la adición, la mezcla de reacción se agitó a 80-85 °C hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 0.07 %, lo que necesitó aproximadamente tres horas. A continuación, se enfrió a una temperatura inferior a 40 °C antes de la adición de 137.806 g de dimetacrilato de glicerol y 152.036 g de divinilbenceno (calidad de un 63 %).

El producto de resina líquida presentaba una viscosidad de 0.1 Pa·s a 25 °C, y un tiempo de gelificación de 27.3 minutos.

Ejemplo Comparativo C2

Se trata de Crystic PD7952PA, una resina de laminación de poliéster isoftálico disponible en el mercado en Scott Bader Company Limited.

Las muestras de ensayo para la medición de las temperaturas de deflexión térmica se prepararon como se ha descrito anteriormente en "Materiales y Métodos". Las HDT se midieron siguiendo cada uno de los dos ciclos de curado posterior. Con un curado posterior A, dejando las muestras de ensayo durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se sometieron a 5 horas a 80 °C en un horno, seguido de un periodo adicional de 3 horas a 200 °C. El curado posterior B fue similar, pero las 5 horas a 80 °C fueron seguidas en este caso por 3 horas a 250 °C en lugar de a 200 °C. Las HDT resultantes se exponen en la Tabla I.

Tabla I

EJEMPLO	CURADO POSTERIOR A	CURADO POSTERIOR B
Ejemplo 1	> 290 °C	> 290 °C
Ejemplo 2	282 °C	No determinado
Ejemplo comparativo C1	161 °C	No determinado

Ejemplo comparativo C2	166 °C	Muestra de ensayo en pedazos
------------------------	--------	------------------------------

En el caso del Ejemplo 1, las HDT de las muestras de ensayo preparadas usando cada ciclo de curado posterior superaban el límite superior del equipo de medición. El solicitante, lamentablemente, no tiene conocimiento de un equipo de ensayo alternativo capaz de medir las HDT mayores que este límite superior de 290 °C. Aun así, la tabla muestra claramente que los ejemplos 1 y 2 (de acuerdo con la invención) consiguen las HDT después de un curado posterior a 200 °C que superan significativamente incluso las de los ejemplos comparativos.

Los laminados reforzados con vidrio se prepararon de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito anteriormente en "Materiales y Métodos". Sus propiedades de tracción y flexión se evaluaron por medio de los métodos convencionales a los que se hace referencia. Estos se exponen en la Tabla II.

Tabla II

EJEMPLO		EJEMPLO 1	EJEMPLO COMPARATIVO C1	EJEMPLO COMPARATIVO C2
CONTENIDO DE VIDRIO (% en peso.)		31.8	37.0	32.6
PROPIEDADES DE TRACCIÓN	Resistencia a T. (MPA)	85.7	129.5	88.3
	Módulo de T. (GPA)	6.45	10.60	7.12
	Elongación hasta rotura (%)	2.29	2.01	2.20
PROPIEDADES DE FLEXIÓN	Resistencia a T. (MPA)	162.4	270.0	167.6
	Módulo de T. (GPA)	6.80	7.34	7.44
	Tensión hasta fallo (%)	3.48	3.66	2.99

Los resultados muestran que las propiedades mecánicas del ejemplo de la invención no están comprometidas en el logro de una HDT más elevada y superior a la de los materiales comparativos de la técnica conocida. De hecho, una comparación de las figuras de resistencia y módulo del ejemplo 1 con las del ejemplo comparativo C1 demuestra una característica interesante y sorprendente. Si el aumento de la HDT del ejemplo 1 con respecto a la del ejemplo comparativo C1 se debiera únicamente debido a un aumento en la densidad de reticulación del material curado, la sabiduría convencional predeciría que dicha densidad de reticulación más alta haría más frágil el ejemplo 1. Esta fragilidad se demostraría con un módulo más alto y una resistencia menor. En realidad, el ejemplo 1 demuestra módulos más bajos que los del ejemplo comparativo C1, tanto bajo tensión como (especialmente) flexión.

Para evaluar el rendimiento de la tecnología de la invención en diferentes sistemas de monómeros de reticulación, se prepararon dos versiones de concentrado de mezcla madre del oligómero de (met)acrilato de uretano del ejemplo 1, una en estireno y una en vinil tolueno. Estas mezclas madre se diluyeron a continuación con diferentes combinaciones de monómeros copolimerizables.

Ejemplo de Mezcla Madre M1

En un matraz de fondo redondo con tapa, de 1 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de anclaje motorizado y sonda de temperatura se cargaron 291.14 g de Vestanat T1890/100, 133.45 g de estireno, 0.28 g de Fascat 4202HP y una mezcla de inhibidores que consistía en 0.35 g de 1,4-naftaquinona, 0.045 g de 1,4-benzoquinona y 1.06 g de Solución Q. Esta mezcla se calentó, con agitación, a una temperatura entre 80 °C y 85 °C antes de comenzar la adición gota a gota de 426.22 g de PETIA. Esta etapa de adición duró 30 minutos, manteniendo la temperatura entre 80 °C y 85 °C durante este periodo de tiempo. Una vez que esta adición se completó, la mezcla de reacción se agitó a 80-85 °C durante dos horas, hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 2.14 %. A continuación se añadieron 147.45 g de dimetacrilato de glicerol gota a gota durante 25 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 80 °C y 85 °C. Después de finalizar esta adición, la mezcla se agitó a 80-85 °C hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 0.38 %, lo que necesitó aproximadamente cuatro horas y media. A continuación se enfrió y se decantó para una dilución adicional posterior.

Ejemplo de Mezcla Madre M2

5 En un matraz de fondo redondo con tapa, de 1 litros equipado con condensador de reflujo, agitador de anclaje motorizado y sonda de temperatura se cargaron 291·14 g de Vestanat T1890/100, 133·45 g de vinil tolueno, 0·28 g de Fascat 4202HP y una mezcla de inhibidores que consistía en 0·35 g de 1,4-naftaquinona, 0·045 g de 1,4-benzoquinona y 1·06 g de Solución Q.

10 Esta mezcla se calentó, con agitación, a una temperatura entre 80 °C y 85 °C antes de comenzar la adición gota a gota de 426·22 g de PETIA. Esta etapa de adición duró 60 minutos, manteniendo la temperatura entre 80 °C y 85 °C durante este periodo de tiempo. Una vez que esta adición se completó, la mezcla de reacción se agitó a 80-85 °C durante 45 minutos, hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 2·17 %. A continuación se añadieron 147·45 g de dimetacrilato de glicerol gota a gota durante 30 minutos, manteniendo de nuevo la temperatura en el matraz entre 80 °C y 85 °C. Después de finalizar esta adición, la mezcla se agitó a 80-85 °C hasta que el contenido de isocianato había disminuido a un 0·34 %, lo que necesitó aproximadamente cinco horas y media. A continuación se enfrió y se decantó para una dilución adicional posterior.

Ejemplos 3 - 7

20 Los dos ejemplos de mezcla madre mencionados anteriormente se diluyeron con diferentes monómeros copolimerizables, en las proporciones de peso que se muestran en la Tabla III que sigue a continuación, para prepararlos ejemplos 3 - 7. La tabla también muestra los contenidos de oligómero de las composiciones de resina acabada preparadas de este modo, y las HDT de los materiales curados. Estas HDT se obtuvieron curando las muestras de ensayo con un 2 % Butanox LPT más un 5 % de Acelerador E. Después de dejar durante una noche a temperatura ambiente, las muestras de ensayo se curaron posteriormente durante 5 horas a 80 °C seguido de 3 horas a 200 °C (es decir, el Curado posterior A).

Tabla III

EJEMPLO	3	4	5	6	7
Ejemplo de Mezcla Madre M1	850	700	750	-	-
Ejemplo de Mezcla Madre M2	-	-	-	700	85·0
Dimetacrilato de etilenglicol	15·0	15·0	-	30·0	-
Sartomer SR368	-	15·0	-	-	-
Diacrilato de tripropilenglicol	-	-	15·0	-	-
Divinilbenceno (calidad de un 63 %)	-	-	10·0	-	15·0
CONTENIDO DE OLIGÓMERO (%)	52·8	43·5	46·6	43·5	52·8
HDT (°C)	286	> 290	282	> 290	> 290

30 Para fines de comparación, los ejemplos 1 y 2 tienen contenidos de oligómero de un 55·0 % y un 51·6 % respectivamente, mientras que el ejemplo comparativo C1 tiene un contenido de oligómero de un 54·3 %. El contenido de polímero de poliéster del ejemplo comparativo C2 es por lo general de aproximadamente un 57 %.

35 De forma bastante clara, dentro de la invención se pueden usar varios de ambos monómeros de (met)acrilato multifuncionales y monómeros aromáticos de vinilo para obtener temperaturas de deflexión térmica superiores a 280 °C, normalmente superiores a 290 °C, muy superiores a las de la técnica conocida.

Las proporciones de peso de los oligómeros y monómeros copolimerizables usadas en los ejemplos ilustrativos se resumen en la Tabla IV.

40

Tabla IV

Ejemplo	1 Vestanat Sartomer	2 Desmodur PETIA	3	4	5	6	7
Oligómero: (Iso) (PETIA) (GdMa)	55,0	51,6	52,8	43,5	46,6	43,5	52,8

ES 2 623 353 T3

Tetraacrilato de Pentaeritritol (1)	13,8	17,4	16,0	13,2	14,1	13,2	16,0
Dimetacrilato de Glicerol	4,6	4,4	4,8	4,0	4,3	4,0	4,8
Estireno	11,3	11,2	11,4	9,3	10,0	-	-
Vinil Tolueno	-	-	-	-	-	93,3	11,4
DVB: (DVB) (EVB)	15,3	15,4	-	-	10,0	-	15,0
Dimetacrilato de etilenglicol	-	-	15,0	15,0	-	30,0	-
Diacrilato de tripropilenglicol	-	-	-	-	15,0	-	-
Triacrilato de isocianurato de tris(2/hidroxi etilo)	-	-	-	15,0	-	-	-
<p>Leyenda: (Iso) = Isocianato, Vestanat T1890 o Desmodur N3400. Proporciones molares del oligómero, Isocianato = 1,0 (PETIA) = Triacrilato de Pentaeritritol PETIA = 2,0 (GdMa) = Dimetacrilato de Glicerol GdMa = 1,6 (DVB) = Divinil benceno (EVB) = Etil vinil benceno Notas: 1) Se trata de tetraacrilato de pentaeritritol que es un componente sustancial de esos monómeros.</p>							

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo reticulable que comprende:

5 (1) un producto de isocianato funcionalizado que tiene al menos seis grupos etilénicamente insaturados que es el producto de reacción de

(i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de dos o más, y

10 (ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados; y

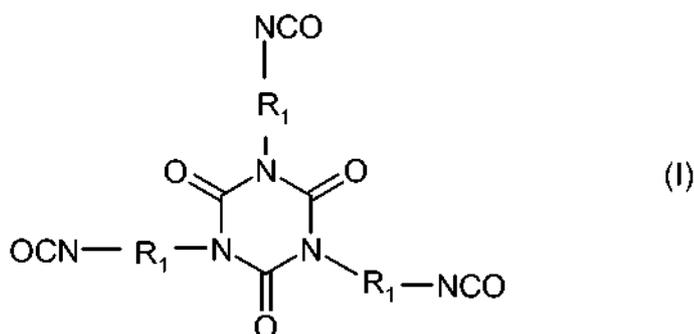
(2) un componente de monómero que comprende un monómero de diluyente reactivo aromático de vinilo y un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados,

15 en la que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero de reticulación (2) se seleccionan para que tengan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

2. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el monómero de diluyente reactivo es un monómero aromático de vinilo y preferentemente al menos uno seleccionado entre estireno, metil estireno, etil estireno, estireno halogenado y vinil tolueno.

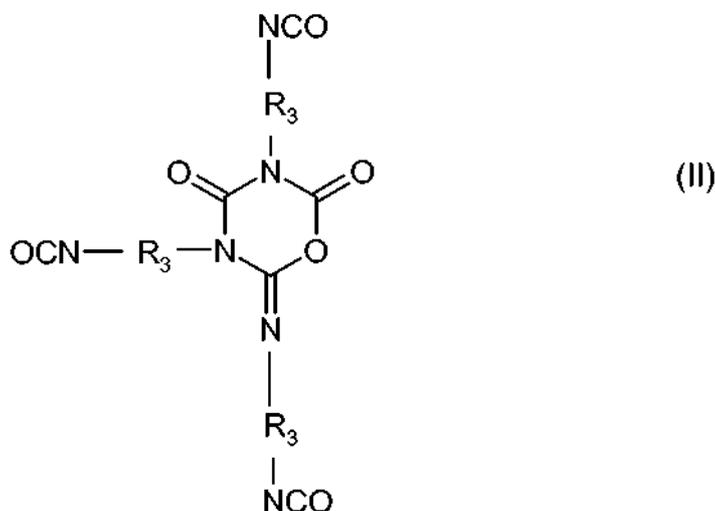
3. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el componente de isocianato (i) se selecciona entre uno o más de los siguientes (A) a (F):

25 (A) un componente de isocianato que contiene restos de trimero de isocianurato de fórmula (I):



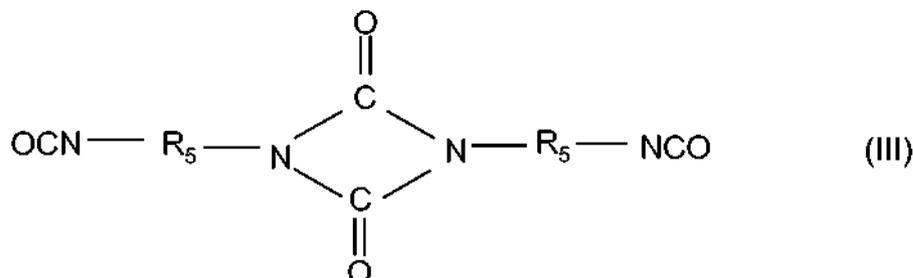
30 en donde R_1 en la fórmula (I) es un grupo orgánico divalente seleccionado entre un grupo alquileo alifático, un grupo alquileo cicloalifático, un grupo arileno y un grupo alcarileno;

(B) un componente de isocianato que contiene restos de trimero de iminoxadiazina diona de fórmula (II):



35 en donde R_3 en la fórmula (II) es un grupo orgánico divalente seleccionado entre un grupo alquileo alifático, un

grupo alquileo cicloalifático, un grupo arileno y un grupo alcarileno;
(C) un componente de isocianato que contiene restos de dímero de uretidona de fórmula (III):



- 5 en donde R₅ en la fórmula (III) es un grupo orgánico divalente seleccionado entre un grupo alquileo alifático, un grupo alquileo cicloalifático, un grupo arileno y un grupo alcarileno;
 10 (D) un componente de isocianato que se obtiene a partir de un diisocianato de alquileo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono en la cadena de alquileo y tiene una funcionalidad isocianato de 2 a 3,5, y preferentemente se obtiene a partir de diisocianato de hexametileno;
 (E) un componente de isocianato que se obtiene a partir de un diisocianato cicloalifático y tiene una funcionalidad isocianato de 2 a 4, y preferentemente se obtiene a partir de diisocianato de isoforona y tiene una funcionalidad isocianato de 3 a 4; y
 15 (F) un componente de isocianato que se obtiene a partir de un isocianato aromático hidrogenado, y preferentemente seleccionado entre diisocianato de difenilmetano hidrogenado (MDI hidrogenado),

diisocianato de tolueno hidrogenado (TDI hidrogenado),
 diisocianato de tetrametilxilileno hidrogenado (h-TMXDI), o
 diisocianato de polimetileno polifenilo
 20 hidrogenado (PAPI hidrogenado), cada uno preferentemente con una funcionalidad de 2 a 3,5.

4. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que un componente etilénicamente insaturado (ii) se selecciona para que tenga tres o más grupos etilénicamente insaturados, el grupo funcional de un componente etilénicamente insaturado (ii) que es reactivo con el grupo isocianato del componente de isocianato es un grupo funcional hidroxilo y los grupos etilénicamente insaturados son grupos (met)acrilato, y preferentemente el componente etilénicamente insaturado se selecciona entre uno o más de los siguientes (A) y (B):

- (A) componente etilénicamente insaturado (ii) que incluye un tri(met)acrilato hidroxifuncional; y/o
 (B) un componente etilénicamente insaturado que incluye uno o más de:
 30 tri(met)acrilato de pentaeritritol y
 penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

5. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende una combinación de dos o más componentes seleccionados entre al menos uno de los siguientes (A) a (D):

- (A) una combinación de:
 40 (iia) un componente etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 5 grupos etilénicamente insaturados, e
 (iib) un componente etilénicamente insaturado que tiene 1 o 2 grupos etilénicamente insaturados;
 (B) una combinación de:
 45 (iia) un componente de acrilato que tiene de 3 a 5 grupos (met)acrilato, e
 (iib) un componente de acrilato que tiene 2 grupos (met)acrilato;
 (C) una combinación de:
 50 (iia) un tri(met)acrilato hidroxifuncional y/o un tetra(met)acrilato hidroxifuncional, e
 (iib) un di(met)acrilato hidroxifuncional; y
 (D) una combinación de acuerdo con uno de (A) a (C) en la que la proporción molar de componentes (iia) a (iib) es de 80:20 a 20:80, preferentemente de 75:25 a 25:75, más preferentemente 70:30 a 30:70 especialmente 65:35.

55

6. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el componente etilénicamente insaturado (ii) incluye al menos uno seleccionado entre di(met)acrilato de trimetilol propano y di(met)acrilato de glicerol y preferentemente en la que el componente etilénicamente insaturado (ii) comprende (iia) triacrilato de pentaeritritol e (iib) dimetacrilato de glicerol.

5
7. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que un monómero de reticulación del componente de monómero (2) comprende al menos uno seleccionado entre divinilo o vinilo superior y un dimet(acrilato) o met(acrilato) superior e incluye preferentemente al menos uno seleccionado entre divinil benceno; un di(met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol; (met)acrilatos di y polifuncionales que no tengan 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 anteriormente mencionados (met)acrilatos, 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.

8. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente de monómero de reticulación (2) se selecciona entre uno o más de los siguientes (A) a (D):

(A) el componente de monómero de reticulación (2) incluye uno o más seleccionados entre di(met)acrilato de glicerol, divinil benceno, di(met)acrilato de etilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol;

(B) el componente de monómero de reticulación (2) incluye un monómero que tiene al menos 3 y hasta 8, preferentemente hasta 6 grupos etilénicamente insaturados;

(C) el componente de monómero de reticulación (2) incluye uno o más seleccionados entre tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, triacrilato de trimetilol propano, triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) y versiones etoxiladas y propoxiladas de los anteriores; y

(D) al menos una parte del componente de monómero de reticulación (2) se proporciona por un exceso estequiométrico de componente etilénicamente insaturado (ii).

9. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que (i) la proporción, en términos de % en peso basándose en el peso total de monómero de diluyente reactivo y monómero de reticulación, del monómero de diluyente reactivo con respecto al monómero de reticulación está en el intervalo de 10:90 a 50:50, especialmente

de 10:90 a 45:55, en particular
de 10:90 a 40:60; y/o

(ii) la proporción de producto de isocianato funcionalizado con respecto a componente de monómero, en términos de porcentaje de peso basándose en el peso total de producto de isocianato funcionalizado y componente de monómero, está en el intervalo de 80:20 a 20:80, especialmente de 70:30 a 30:70, de manera adecuada en el intervalo de 65:35 a 35:65 y preferentemente en el intervalo de 60:40 a 40:60.

10. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende adicionalmente

(3) un componente de refuerzo que se selecciona preferentemente entre uno o más de los siguientes (i) a (vii):

(i) el componente de refuerzo comprende al menos uno seleccionado entre fibras, hebras, cintas, cables, fibras cortas y tubos; y/o

(ii) el componente de refuerzo está formado por material inorgánico; y/o

(iii) el componente de refuerzo está formado por fibras inorgánicas, preferentemente fibras de vidrio; y/o

(iv) el componente de refuerzo está formado por fibras cortadas; y/o

(v) el componente de refuerzo incluye fibras no tejidas; y/o

(vi) en donde las fibras comprenden una estera no tejida; y/o

(vii) el componente de refuerzo está formado por fibras, en donde las fibras están en forma de una estera de hebra cortada unida con polvo.

11. Una composición de moldeo reticulable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la composición, cuando está curada, presenta al menos uno de los siguientes (A) a (C):

(A) una HDT de al menos 260 °C, de manera adecuada al menos 265 °C, especialmente al menos 270 °C, preferentemente 280 °C o más;

(B) una HDT al menos 60 °C superior a la temperatura de curado;

(C) una HDT de al menos 270 °C cuando se cura a 200 °C.

12. Una resina reticulada obtenida a partir de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y (3) un componente de refuerzo.

13. Un proceso para preparar una composición de moldeo reticulable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, proceso que incluye las etapas de:

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

(i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de 2 o más; y

(ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados;

(2) combinar el producto de reacción de (1) con un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos 2 grupos etilénicamente insaturados, con la condición de que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero (2) se seleccionan para que tengan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados; y
opcionalmente

(3) combinar un componente de refuerzo con la mezcla de (1) y (2), en la que el producto de isocianato funcionalizado (1) y/o el componente de monómero (2) son como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y cuyo proceso incluye opcionalmente una o más de las siguientes etapas (A) a (E):

(A) en la que el componente de monómero incluye, además del monómero de reticulación, un monómero de diluyente reactivo aromático de vinilo que tiene al menos 1 grupo etilénicamente insaturado y el proceso incluye la etapa de añadir componente de monómero que comprende un monómero de diluyente reactivo a la mezcla de reacción del componente de isocianato y el componente etilénicamente insaturado, opcionalmente antes o durante la reacción de componente de isocianato y componente etilénicamente insaturado;

(B) en la que el componente etilénicamente insaturado se proporciona en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del componente de isocianato;

(C) en la que el componente de isocianato y el componente etilénicamente insaturado se hacen reaccionar a una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 70 a 90 °C;

(D) en la que la reacción entre el componente de isocianato y el componente o cada componente etilénicamente insaturado se continúa hasta que el contenido de isocianato es inferior a un 1 %, opcionalmente hasta que el contenido de isocianato es inferior a un 0,5 %, y

(E) en la que un catalizador se usa en la etapa de formar el producto de isocianato funcionalizado, opcionalmente en la que el catalizador es dilaurato de dibutilestano.

14. Un proceso para preparar una resina reticulada reforzada, proceso que incluye las etapas de

(I) formar un producto de isocianato funcionalizado reticulable a partir de la reacción de

un producto de isocianato funcionalizado que tiene al menos seis grupos etilénicamente insaturados que es el producto de reacción de

(i) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad isocianato de dos o más, y

(ii) un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con un grupo isocianato del componente de isocianato y al menos dos grupos etilénicamente insaturados; y

(II) combinar el producto de reacción de (1) con un componente de monómero que comprende un monómero de reticulación que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, con la condición de que al menos uno de un componente etilénicamente insaturado (ii) y/o un componente de monómero (2) se seleccionan para que tengan al menos tres grupos etilénicamente insaturados;

(III) combinar un componente de refuerzo con la mezcla de (1) y (2); y

(IV) efectuar la reacción de reticulación entre el componente de monómero y el producto de isocianato funcionalizado; y opcionalmente

(V) curar la composición de resina;

en donde (i) el componente de isocianato, (ii) el componente etilénicamente insaturado, (2) el componente de monómero y (3) el componente de refuerzo son como se han definido de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y en donde la etapa de curar la resina incluye preferentemente uno o más de los siguientes (i) a (ix):

(i) la etapa de curado incluye una etapa de curado y una etapa de curado posterior; y/o

(ii) una etapa de curado se produce a temperatura ambiente; y/o

(iii) la duración de una etapa de curado es de 5 a 15 horas; y/o

(iv) una etapa de curado posterior comprende calentar la composición de resina a una temperatura superior a 60 °C; y/o

(v) la duración de una etapa de curado posterior es de al menos 2 horas; y/o

(vi) la etapa de curado posterior comprende dos etapas de curado posterior; y/o

- (vii) una segunda etapa de curado posterior se realiza a una temperatura superior a 100 °C; y/o
- (viii) la duración de una segunda etapa de curado posterior es de al menos una hora; y/o
- (ix) la composición de resina se cura posteriormente en una primera etapa a una temperatura en el intervalo de 60 a 100 °C durante 5 horas, seguido de curado posterior en la segunda etapa a una temperatura en el intervalo de 150 a 300 °C durante 3 horas.

5

15. Un proceso para preparar una resina reticulada, proceso que comprende la etapa de combinar un iniciador de reticulación y opcionalmente también un componente de refuerzo con una composición que comprende un producto de isocianato funcionalizado (1) y un componente de monómero (2) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

10

16. Un artículo moldeado obtenido por moldeado de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.