

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 075**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2010 PCT/EP2010/001927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10112179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2010 E 10712008 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2414424**

54 Título: **Composiciones termoendurecibles que contienen anillos isocianurato**

30 Prioridad:

03.04.2009 US 166281 P

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

31.05.2019

73 Titular/es:

**POLYNT COMPOSITES USA INC. (100.0%)
100 East Cottage Avenue
Carpentersville, IL 60110, US**

72 Inventor/es:

**ZHAO, MING-YANG y
HSU, CHIH-PIN**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 715 075 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

Composiciones termoendurecibles que contienen anillos isocianurato.

5 La presente invención se refiere a una composición termoendurecible que contiene anillos isocianurato. El anillo isocianurato se incorpora a la composición termoendurecible mediante una extensión de cadena de la resina termoendurecible.

10 Los isocianuratos de tris(2-hidroxiálquilo) son materias primas comerciales que se han utilizado para preparar resinas de recubrimiento y composiciones termoendurecibles que contienen un anillo isocianurato. La presencia de un anillo isocianurato puede mejorar las propiedades de las resinas, tales como la resistencia al envejecimiento térmico, a la alteración por acción de los agentes atmosféricos, a la luz UV, bajo nivel de encogimiento o resistencia a la abrasión mejorada. Los isocianuratos de tris(2-hidroxiálquilo) pueden incorporarse en resinas de recubrimiento y composiciones termoendurecibles como polioli en la síntesis de poliéster o poliéter. Sin embargo, existen desventajas en la utilización de isocianuratos de tris(2-hidroxiálquilo), tales como su punto de fusión más alto, una viscosidad más alta, baja solubilidad, baja reactividad y menor flexibilidad, como polioli en la síntesis de un poliéster o poliéter. Para superar dichas desventajas, se ha informado de algunos isocianuratos de tris(2-hidroxiálquilo) modificados y derivados de los mismos. Por ejemplo, la patente US nº 5.268.428 da a conocer la utilización de caprolactona e isocianuratos de tris(2-hidroxiétilo) (THEIC) para preparar poliéster hidroxilo funcional utilizado en composiciones ligantes. La patente US nº 5.747.590 informa de la utilización de oligómeros de caprolactona/THEIC para composiciones de recubrimiento. La patente US nº 7.425.594 informa de copolímeros producidos a partir de la reacción de éster y/o éter de glicidilo con THEIC.

25 También se han utilizado los isocianuratos de tris(2-hidroxiálquilo) y sus derivados como agentes de reticulación para resinas epoxi y de poliuretano. La patente US nº 4.942.215 describe un producto de reacción de THEIC y una cantidad equivalente de uno o más anhídridos, que se combina con resina epoxi y anhídrido líquido en una composición de moldeo líquida termoendurecible. La patente US nº 6.667.078 describe un producto de reacción de anhídrido ácido y THEIC como agente de curado en la fabricación de una placa de resina transparente para una pantalla de cristal líquido. La utilización del producto de reacción de policaprolactona y THEIC en una composición de recubrimiento de uretano se ha descrito en la patente US nº 3.784.503.

35 La patente JP nº 60123478 describe un compuesto éster que contiene un anillo isocianúrico con resistencia al calor y dureza superficial mejoradas libre de fragilidad, que es líquida a temperatura normal y fácilmente manipulable, producido a partir de un producto de reacción de isocianurato de tris(hidroxiálquilo) modificado con epsilon (ε)-caprolactona y ácido acrílico o ácido metacrílico.

40 Los isocianuratos de tris(2-hidroxiálquilo) y sus derivados también se han utilizado para producir resinas epoxi. La patente US nº 3.763.097 describe una resina poliéter/epoxi preparada mediante la reacción de diepóxidos con THEIC bajo condiciones de pH ácido. La patente US nº 5.003.040 describe resinas epoxi modificadas preparadas a partir de la reacción de éter de diglicidílico y THEIC en la presencia de un catalizador de eterificación. La resina epoxi modificada presenta una media de 1.5 a 2.5 grupos epoxi y por lo menos un grupo hidroxilo primario por molécula. Se describe una composición de recubrimiento curable a base de una resina epoxi modificada en la patente US nº 5.066.763. La patente JP nº 2007099901 describe una resina epoxi con baja contracción de curado, transparencia, excelente estabilidad a la luz y bajo amarilleamiento a altas temperaturas. La resina epoxi se obtiene haciendo reaccionar un compuesto ácido policarboxílico (A) y una resina epoxi no aromática (B) con un catalizador básico, en el que el compuesto (A) se obtiene haciendo reaccionar ácido tris(hidroxiálquil)isocianúrico y un anhídrido de un ácido saturado.

50 Muchas composiciones de resina curables preparadas directamente con isocianurato de tris(2-hidroxiétilo) muestran propiedades de aplicación que son menores a las deseables. Por ejemplo, algunas composiciones pueden resultar en películas que no muestran una resistencia o dureza suficientemente elevada. Otras composiciones pueden resultar en películas que no son suficientemente flexibles. Todavía otras composiciones pueden resultar en películas que son quebradizas. También pueden producirse otros problemas, tales como el arrugamiento o una adhesión defectuosa (que puede resultar en deslaminación).

60 De esta manera, es un objetivo de la presente invención desarrollar una composición termoendurecible que utiliza un polioli a base de isocianurato y que puede producir una resina curada con las propiedades deseadas descritas anteriormente.

La presente invención proporciona composiciones termoendurecibles que contienen anillos isocianurato, que comprenden el producto de reacción de:

65 (a) un poliepóxido que contiene por lo menos dos grupos epóxido por molécula, y

(b) un oligómero carboxilo funcional formado mediante la reacción de:

(i) un poliol que contiene uno o más anillos isocianurato producido a partir de la reacción de isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) o derivado del mismo con un modificador seleccionado de entre una caprolactona, un óxido de alquileo, un éster de glicidilo, un éter de glicidilo y mezclas de los mismos, con una cantidad equivalente de:

(ii) uno o más ácidos policarboxílicos o anhídridos de los mismos,

en el que la relación molar de grupos funcionales epoxi de componente (a) a grupos funcionales ácidos de componente (b) es superior a 1.0 y preferentemente superior a 1.5.

La expresión «composiciones termoendurecibles» se refiere a composiciones de resina termoendurecible y ambas expresiones pueden utilizarse en la presente invención con el mismo significado (presencia de una resina termoendurecible).

Los polioles (i) que contienen uno o más isocianurato utilizados en la invención se producen a partir de la reacción de un isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) o derivado del mismo con un modificador seleccionado de caprolactonas, óxidos de alquileo, ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo y mezclas de los mismos. La relación molar de los grupos hidroxilo del isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) a los grupos funcionales, que pueden ser epoxi o ciclo-éster, en dicho modificador puede ser de 0.25 a 4, y preferentemente de 0.5 a 2. Dicho isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) es preferentemente isocianurato de tris-(2-hidroxiétilo) o isocianurato de tris-(2-hidroxiisopropilo).

A partir de la reacción de los componentes (a) con el componente (b) bajo las condiciones dadas a conocer anteriormente, resultan las composiciones termoendurecibles epoxi-funcionales que contienen anillos isocianurato.

Las composiciones termoendurecibles epoxi-funcionales portadoras adicionalmente de grupos éster epoxi insaturados también resultan posibles, dado que pueden comprender el producto de reacción de los componentes (a) y (b) y del componente adicional (c), siendo los componentes (a) y (b) los definidos anteriormente y siendo dicho componente adicional (c) un ácido carboxílico insaturado, particularmente etilénicamente insaturado y preferentemente seleccionado de ácido acrílico y/o metacrílico, en una proporción con respecto a los componentes (a) y (b) que permite que se encuentren presentes en el producto final tanto grupos epoxi funcionales como ésteres epoxi insaturados (que portan grupos OH secundarios). Dicha composición, en particular con conversión parcial de grupos epoxi en grupos éster insaturados, se utiliza preferentemente en composiciones de curado dual con policondensación sucesiva o simultánea y curado de radicales libres.

Según otra posibilidad, dicho componente (c) se selecciona en una proporción que permite que todos los grupos funcionales epoxi se conviertan en grupos éster epoxi insaturados y en el caso de que dicho ácido (c) sea ácido acrílico o metacrílico, el producto de reacción derivado es, de esta manera, un poliacrilato (acrilato o metacrilato multifuncional).

Según otra posibilidad, dichas composiciones termoendurecibles epoxi-funcionales que contienen anillos isocianurato, resultantes de la reacción del componente (a) con el componente (b), pueden hacerse reaccionar adicionalmente mediante los grupos epoxi con dicho ácido o ácidos carboxílicos insaturados (c) para convertir parcial o totalmente (completamente) dichos grupos epoxi en los ésteres epoxi insaturados correspondientes, portadores de un hidroxilo secundario y preferentemente en el caso de que dicho ácido insaturado sea ácido (meta)acrílico, obteniendo una composición poliacrilato curable (acrilato o metacrilato multifuncional). El grupo funcional epoxi en la composición termoendurecible puede hacerse reaccionar parcial o completamente con dicho ácido insaturado, lo que permite disponer de una reactividad diferente mediante la ruta de radicales libres. Tras convertirse todos los grupos epoxi libres en dichos grupos éster epoxi insaturados, mediante la ruta directa, a través de la reacción entre los componentes (a), (b) y (c), o mediante la ruta indirecta, haciendo postreaccionar adicionalmente la composición epoxi-funcional (producto de (a) + (b)) con dicho componente (c); dicha composición es curable por radicales y libres y preferentemente puede ser una composición de poliacrilato curable en el caso de que dicho componente (c) sea ácido acrílico y/o metacrílico.

Las composiciones termoendurecibles epoxi-funcionales que contienen isocianuratos (anillos isocianurato) y también las que presentan epoxi éster insaturado funcional, preferentemente las que presentan acrilato funcional, pueden modificarse adicionalmente con un poliisocianato y resultan útiles como adhesivo reactivo, ligante y/o en otras aplicaciones para resinas termoendurecibles.

Las composiciones termoendurecibles de la presente invención pueden disolverse en un disolvente, tal como acetona, o en un monómero, tal como estireno, formando una solución de resina.

Las composiciones termoendurecibles que contienen anillos isocianurato de la presente invención se preparan

mediante múltiples etapas y los detalles de cada etapa se indican a continuación:

(1) Preparación de polioles (i) que contienen uno o más anillos isocianurato:

5 Los polioles que contienen uno o más anillos isocianurato se preparan mediante la reacción de un isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) o derivado del mismo con un modificador seleccionado de caprolactonas, óxidos de alquileo, ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo y mezclas de los mismos. Los isocianuratos de tris-(2-hidroxiálquilo) no modificados no resultan adecuados en la presente invención como parte del componente poliol debido al punto de fusión más alto, viscosidad más elevada, baja solubilidad, baja reactividad y menor flexibilidad. Los isocianuratos de tris-(2-hidroxietilo) e isocianuratos de (2-hidroxipropilo) resultan preferentes para preparar los polioles que contienen anillo isocianurato (i). La relación molar de grupos hidroxilo del componente isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) a grupos funcionales de dicho componente modificado pueden variar entre 0.25 y 4, preferentemente entre 0.5 y 2, en la composición de reacción.

15 La reacción para formar dichos polioles (i) típicamente se lleva a cabo con un catalizador y a una temperatura elevada, por ejemplo tal como se indica en la patente JP nº 59157074. El isocianurato de tris-(2-hidroxietilo) puede hacerse reaccionar con epsilon-caprolactona en una proporción de peso de aproximadamente (95:5) a (5:95), preferentemente de aproximadamente (80:20)-(20:80) para producir un isocianurato de tris(2-hidroxietilo) modificado (poliol (i)) que presenta un estado fluente o fluido con una viscosidad inferior a aproximadamente 50.000 mPa·s (cP) a 30°C. La reacción de ácido cianúrico con óxidos de alquileo se describe en, por ejemplo, J. Org. Chem. 28:85-89, 1963, siendo el producto resultante un isocianurato de tris-(2-hidroxiálquilo) que contiene grupos de hidroxilo primario.

(2) Preparación de oligómeros con carboxilo funcional (componente (b)):

25 Los oligómeros con carboxilo funcional (b) se preparan mediante la reacción de un poliol (i) que contiene uno o más anillos isocianurato tal como se ha indicado anteriormente en (1), con una cantidad equivalente de uno o más ácidos policarboxílicos o sus anhídridos. Resultan preferidos los anhídridos ácidos en la preparación de los oligómeros con carboxilo funcional (b). Entre los anhídridos ácidos preferidos se incluyen anhídrido maleico, 30 anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido itacónico, anhídrido citacónico, anhídrido adípico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metil-hexahidroftálico, anhídrido náutico, anhídrido endo-cis-biciclo(2.2.1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, anhídrido metil-náutico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido ftálico y anhídrido tetracloroftálico.

35 La reacción entre los polioles basados en isocianurato (i) y los ácidos o anhídridos anteriormente indicados (ii) típicamente se lleva a cabo mediante calentamiento de los reactivos a una temperatura de aproximadamente 120°C a 180°C, que puede llevarse a cabo en presencia de cantidades catalíticas de un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno.

(3) Preparación de composiciones termoendurecibles que contienen anillos isocianurato:

40 Las composiciones termoendurecibles que contienen anillos isocianurato se preparan mediante la reacción de oligómeros con carboxilo funcional tal como se ha expuesto anteriormente en (b) con un poliepóxido alifático, cicloalifático o aromático (a), que es líquido a temperatura ambiente (20°C a 25°C) y que contiene dos o más 45 grupos epóxido en cada molécula. La relación molar de grupos funcionales epoxi de (a) a grupos funcionales ácido de (b) es superior a 1.0, preferentemente superior a 1.5, de manera que el producto de reacción contiene grupos funcionales epoxi. La reacción de poliepóxidos (a) y oligómeros con carboxilo funcional (b) debe controlarse cuidadosamente de manera que la resina termoendurecible no se reticule durante la reacción.

50 En particular, dichos poliepóxidos de (a) pueden seleccionarse de entre derivados de fenol-glicidilo, por ejemplo los derivados bis-glicidilo de bis-hidroxifenilmetano y bis-hidroxifenilpropano; éteres poliglicidílicos de los productos de condensación de fenol con formaldehído (resinas epoxi-Novolac); derivados N-glicidilo de aminas aromáticas, tales como tetra-glicidilamino difenilmetano y diglicidilanilina; ésteres de glicidilo, tales como ftalato de diglicidilo; tetrahidroftalato de diglicidilo y metiltetrahidroftalato de diglicidilo; éteres diglicidílicos o 55 poliglicidílicos de un glicol o triazina, tales como éter diglicidílico de ciclohexanodietanol y éter diglicidílico de dihidroxiciclohexilmetano; isocianuratos de triglicidilo, y diepóxidos de diolefina, tales como dióxido de ciclohexeno y dióxido de dicitlopentadieno.

De entre ellos, los poliepóxidos derivados de la reacción de bisfenol-A con epoclorohidrina resultan preferidos.

60 Las composiciones termoendurecibles epoxi-funcionales (resinas) que contienen anillos isocianurato tal como se da a conocer en (3), anteriormente, como resultantes de la reacción de (a) y (b), pueden hacerse reaccionar adicionalmente con ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo ácido acrílico y ácido metacrílico, con el fin de obtener un poliacrilato curable. El grupo funcional epoxi en la composición termoendurecible (resina) puede 65 hacerse reaccionar parcial o completamente con el ácido insaturado para que presente una reactividad diferente mediante radicales libres.

Las composiciones termoendurecibles epoxi-funcionales que contienen anillos isocianurato y también los que presentan ésteres de epoxi insaturado funcionales, preferentemente las composiciones termoendurecibles con acrilato funcional que contienen anillos isocianurato, pueden modificarse con poliisocianatos y resultan útiles como adhesivo reactivo, ligante o en otras aplicaciones. La cantidad de modificar poliisocianato puede ser de entre aproximadamente 0.1% y 30% en peso de composición total. La cantidad de poliisocianato utilizada en la reacción de modificación debe calcularse basándose en la funcionalidad de la composición, de manera que la composición termoendurecible no se reticule durante la reacción de modificación con poliisocianato. Las condiciones para evitar dicha reticulación o gelación no deseable son bien conocidas por el experto en la materia (Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Press, NY, páginas 348 a 361). La temperatura de transición vítrea (T_g) de las composiciones termoendurecibles modificadas con poliisocianato que contienen uno o más anillos isocianurato de la presente invención generalmente es inferior a 50°C y preferentemente inferior a 45°C

Entre los modificadores poliisocianato útiles que pueden utilizarse se incluyen poliisocianatos monoméricos, tales como diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de dicitlohexilmetano y diisocianato de tolueno; isocianuratos y biurets de isocianatos monoméricos, tales como isocianurato de diisocianato de isoforona, el isocianurato de diisocianato de hexametileno o el biuret de diisocianato de hexametileno, y oligómeros o prepolímeros de isocianatos. Pueden formarse oligómeros o prepolímeros de isocianatos mediante la reacción de un exceso de equivalentes de poliisocianato con un compuesto que contiene más de un grupo reactivo isocianato.

La reacción de poliisocianato y de la composición termoendurecible que contiene anillos isocianurato puede llevarse a cabo bajo condiciones suaves. Aunque no resulta necesario, resulta preferido llevar a cabo la reacción con la utilización de un catalizador. La temperatura de reacción puede ser de entre 0°C y 100°C, llevando a cabo la reacción típicamente a una temperatura de entre la temperatura ambiente y 75°C. El catalizador, en caso de utilizarse, puede seleccionarse de entre varios catalizadores conocidos en la técnica que son funcionales en la estimulación de una reacción de isocianato-hidroxiolo. Entre los ejemplos de dichos catalizadores se incluyen compuestos de ensayo, tales como óxido de dibutil-estaño y dilaurato de dibutil-estaño. Dicha composición termoendurecible epoxi-funcional modificada con poliisocianato y/o la composición de poliacrilato modificada con poliisocianato tal como se ha definido anteriormente puede particularmente utilizarse o estar comprendida en adhesivos reactivos o ligantes reactivos.

Dicho poliepóxido (a) puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en un poliepóxido alifático, cicloalifático o aromático que es líquido a temperatura ambiente (20°C a 25°C) y que contiene dos o más grupos epóxido en cada molécula y preferentemente dicho poliepóxido (a) se deriva de una reacción de bisfenol-A con epiclorohidrina.

Dicho oligómero carboxilo-funcional (b) puede comprender particularmente el producto de reacción de un poliol (i) que contiene uno o más anillos isocianurato con una cantidad equivalente de uno o más ácidos carboxílicos o anhídridos de ácido (ii) y preferentemente con dicho anhídrido ácido seleccionado de entre el grupo que consiste en anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido itacónico, anhídrido citacónico, anhídrido adípico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido nádico, anhídrido metilnádico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido ftálico y anhídrido tetracloroftálico.

Bajo condiciones de temperatura ambiente, las composiciones termoendurecibles de la presente invención pueden disolverse en uno o más disolventes o uno o más monómeros, proporcionando a la composición una buena trabajabilidad, con el fin de obtener una solución de resina con una viscosidad de entre aproximadamente 20 y 20.000 mPa·s (cP).

Entre los ejemplos de monómeros adecuados se incluyen, entre otros, compuestos aromáticos, tales como estireno, alfa-metilestireno, dicloroestireno, vinilnaftaleno, vinilfenol y similares; ésteres insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos, laurato de vinilo y similares; ácidos insaturados, tales como ácidos acrílicos y alfa-alquilacrílicos como ácido metacrílico, ácido butenoico, ácido alilbenzoico, ácido vinilbenzoico y similares, y haluros, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, y nitrilos, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; diolefinas, tales como butadieno, isopreno y metilpentadieno; ésteres de ácidos policarboxílicos, tales como ftalato de dialilo, succinato de divinilo, maleato de dialilo, adipato de divinilo, tetrahidroftalato de dicloroalilo, maleato de dialilo, adipato de divinilo, tetrahidroftalato de dicloroalilo y similares, y mezclas de los mismos.

Entre las composiciones termoendurecibles se incluyen los disolventes utilizados en la síntesis de los componentes reactivos dados a conocer anteriormente, y preferentemente uno o más disolventes adicionales que pueden añadirse como adyuvante de procesamiento, por ejemplo durante la formulación de la composición de resina, con el fin de potenciar sus características de aplicación. La inclusión de uno o más disolventes puede ayudar al flujo y nivelación de la resina o adhesivo aplicado. Además, en el caso de que la resina se aplique mediante pulverización, puede añadirse un disolvente para mejorar la atomización de la composición de resina.

Son ejemplos de disolventes útiles, acetatos tales como acetato de butilo, acetato de hexilo y acetato de octilo; éteres de glicol y acetatos de éter de glicol, tales como éter de propilenglicol y acetato de monometil-éter de propilenglicol, y cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisobutilcetona y metilhexilcetona.

5 La composición termoendurecible según la invención puede comprender además un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en cargas orgánicas, cargas inorgánicas, agentes tixotrópicos, colorantes e inhibidores o puede comprender además un agente reticulante.

10 Los pigmentos, en caso de utilizarse, pueden incorporarse como pastas preparadas mediante la utilización de resinas de molienda o dispersantes de pigmento según métodos bien conocidos de la técnica. El término «pigmentos» pretende comprender compuestos orgánicos e inorgánicos que son materiales coloreados, cargas, materiales metálicos y escamosos, y otros materiales similares conocidos en la técnica.

15 Las composiciones de la presente invención resultan particularmente adecuadas para la utilización como adhesivo reactivo, ligante, resina laminada curable y resina epoxi de dos componentes. Se utilizan en adhesivos, composiciones de moldeo o composiciones de material compuesto ("composite") de laminados. Las composiciones con grupos éster insaturados resultan convenientes para el curado mediante la ruta de radicales libres. Todas las composiciones que comprenden grupos epoxi (solos o como parte) pueden utilizarse en composiciones termoendurecibles epoxi.

20 Finalmente, la invención se refiere además a un artículo moldeado que resulta del curado de por lo menos una composición termoendurecible tal como se ha definido anteriormente según la invención.

25 Los ejemplos experimentales a continuación ilustran de manera no limitativa el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1. Preparación de un polioliol (i) que contiene anillo isocianurato

30 Se cargó un reactor con 641 g de isocianurato de tris-(2-hidroxiétilo) (THEIC), 1.103 g de ϵ -caprolactona y 0.2 g de titanato de tetrabutilo bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 140°C durante 6 horas bajo agitación eficaz, obteniendo un producto de reacción de polioliol.

Ejemplo 2. Preparación de un oligómero con carboxilo funcional (b)

35 Se cargó un reactor con 1.692 g de polioliol del ejemplo 1, 1.100 g de anhídrido hexahidroftálico (HHPA) bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 140°C durante 6 horas bajo agitación eficaz, obteniendo un producto de reacción de oligómero de ácido policarboxílico.

Ejemplo 3. Preparación de una solución de poliepóxido (a)

40 Se cargó un reactor con 576 g de oligómero de ácido policarboxílico del ejemplo 2, 556 g de éter diglicídico de bisfenol-A y 0,3 g de cloruro de benciltrietilamonio bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 120°C durante 5 horas bajo agitación eficaz, obteniendo un producto de reacción de poliepóxido. Se mezclaron 600 g de poliepóxido con 400 g de acetona, obteniendo una solución de resina al 60%.

Ejemplos 4 a 7. Preparación de un poliacrilato

45 Se cargó un reactor con 517 g de polioliol del ejemplo 1 y 336 g de anhídrido hexahidroftálico bajo una atmósfera de nitrógeno con 5% de oxígeno. La mezcla se calentó a 140°C durante 5 horas bajo agitación eficaz, obteniendo un producto de reacción de oligómero carboxilo-funcional. El reactor se enfrió a 120°C y se añadieron al reactor 830 g de éter diglicídico de bisfenol-A, 190 g de ácido metacrílico, 0,5 g de toluhidroquinona y 0,5 g de cloruro de benciltrietilamonio. La mezcla se calentó a 115°C durante 10 horas, obteniendo un poliacrilato.

50 Se mezclaron 1.080 g de poliacrilato del ejemplo 4 con 720 g de acetona, obteniendo una solución de resina al 60% (ejemplo 5).

55 Se mezclaron 790 g de poliacrilato del ejemplo 4 con 340 g de estireno, obteniendo una solución de resina al 70% (ejemplo 6).

60 Se calentaron 400 g de poliacrilato del ejemplo 5 con 10 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y 0.02 g de dilaurato de dibutil-estaño a 50°C durante 5 horas (ejemplo 7).

Ejemplos 8 a 10. Preparación de poliepóxido/poliacrilato

65 Se cargó un reactor con 517 g de oligómeros carboxilo-funcionales del ejemplo 2, 556 g de éter diglicídico de bisfenol-A, 64 g de ácido metacrílico, 0.2 g de toluhidroquinona y 0.3 g de cloruro de benciltrietilamonio bajo una

ES 2 715 075 T3

atmósfera de nitrógeno con 5% de oxígeno. La mezcla se calentó a 120°C durante 8 horas bajo agitación eficaz, obteniendo un producto de reacción de poliepóxido/poliacrilato.

5 Se mezclaron 600 g de poliepóxido/poliacrilato del ejemplo 8 con 400 g de acetona, obteniendo una solución de resina al 60% (ejemplo 9).

Se calentaron 440 g de poliepóxido/poliacrilato del ejemplo 9 con 9 g de diisocianato de tolueno (TDI) y 0,02 g de dilaurato de dibutil-estaño a 50°C durante 5 horas (ejemplo 10).

REIVINDICACIONES

1. Composición termoendurecible epoxi-funcional que contiene anillo(s) isocianurato, en la que, comprende el producto de reacción de:
- 5 (a) un poliepóxido que contiene por lo menos dos grupos epóxido por molécula; y
- (b) un oligómero carboxilo funcional que comprende el producto de reacción de una cantidad equivalente de:
- 10 (i) un poliol que contiene anillo(s) isocianurato que comprende el producto de reacción de un isocianurato de un tris (2-hidroxiálquilo) o derivado del mismo con un modificador seleccionado de entre el grupo que consiste en caprolactonas, óxidos de alquileo, ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo y mezclas de los mismos, y
- 15 (ii) un ácido policarboxílico o un anhídrido del mismo,
- en la que la relación molar de grupos epoxi funcionales en el componente (a) a grupos funcionales ácidos en el componente (b) es superior a 1.0.
- 20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que la relación molar de grupos funcionales epoxi a grupos funcionales ácidos es superior a 1.5.
3. Composición según la reivindicación 1, en la que comprende el producto de reacción de los componentes (a), (b) y (c), con los componentes (a) y (b) como se define en la reivindicación 1 y siendo seleccionando el componente adicional (c) a partir de ácidos carboxílicos insaturados y en una proporción de dicho componente (c) con respecto a (a) y (b) de manera que se encuentren presentes tanto grupos epoxi como insaturados.
- 25 4. Composición según la reivindicación 3, en la que la proporción de dicho componente (c) se selecciona de manera que todos los grupos funcionales epoxi se convierten en grupos éster epoxi insaturados.
- 30 5. Composición según la reivindicación 1, en la que se hace reaccionar además con un ácido carboxílico insaturado (c) como se define en la reivindicación 3, para convertir parcial o completamente los grupos epoxi en unos con éster epoxi funcional insaturados.
- 35 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que dicho ácido carboxílico insaturado (c) es el ácido acrílico y/o metacrílico.
7. Composición según la reivindicación 4 o 5, en la que es una composición de poliacrilato curable.
- 40 8. Composición termoendurecible epoxi-funcional según las reivindicaciones 1 a 3 o composición de poliacrilato según la reivindicación 7, que es modificada además con un poliisocianato.
9. Composición según la reivindicación 8, en la que dicho poliisocianato es de 0.1 a 30% en peso de la composición total.
- 45 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho poliepóxido (a) se selecciona de entre el grupo que consiste en poliepóxidos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente (20 a 25°C) y que contienen dos o más grupos epóxido por molécula.
- 50 11. Composición según la reivindicación 10, en la que dicho poliepóxido se deriva de una reacción de bisfenol-A con epiclorohidrina.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que dicho oligómero carboxilo-funcional (b) comprende el producto de reacción de un poliol (i) que contiene uno o más anillos isocianurato con una cantidad equivalente de uno o más ácidos carboxílicos o anhídridos ácidos (ii).
- 55 13. Composición según la reivindicación 12, en la que dicho anhídrido ácido se selecciona de entre el grupo que consiste en anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido adípico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido ftálico y anhídrido tetracloroftálico.
- 60 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que dicho poliol (i) que contiene uno o más anillos isocianurato es el producto de reacción de un isocianurato de tris (2-hidroxiálquilo) o derivado del mismo con una caprolactona, óxido de alquileo, éster de glicidilo, éter de glicidilo o una mezcla de los mismos.
- 65

15. Composición según la reivindicación 14, en la que dicho isocianurato de tris (2-hidroxialquilo) es el isocianurato de tris (2-hidroxietilo) o el isocianurato de tris (2-hidroxipropilo).
- 5 16. Composición según la reivindicación 7, en la que presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a 50°C.
17. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que se disuelve en un disolvente y/o en un monómero.
- 10 18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que comprende además un adyuvante de tratamiento seleccionado de entre un disolvente y un monómero.
19. Composición según la reivindicación 17 o 18, en la que dicho disolvente es la acetona y dicho monómero es el estireno.
- 15 20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en la que comprende además un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en cargas orgánicas, cargas inorgánicas, agentes tixotrópicos, colorantes e inhibidores.
- 20 21. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en la que comprende además un agente reticulante.
22. Adhesivo reactivo o ligante reactivo, en el que comprende la composición termoendurecible epoxi-funcional modificada con poliisocianato y/o la composición de poliacrilato modificada con poliisocianato, ambas como se define según la reivindicación 7 u 8.
- 25 23. Utilización de una composición como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 en adhesivos, composiciones de moldeo o composiciones de material compuesto laminado.
- 30 24. Utilización de una composición como se define según la reivindicación 3 en composiciones de curado dual con curados por radicales libres y policondensación sucesivos o simultáneos.
25. Utilización de una composición como se define según las reivindicaciones 3 a 8 en el curado por radicales libres.
- 35 26. Utilización de una composición como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 en composiciones termoendurecibles epoxi.
- 40 27. Artículo moldeado, en el que resulta del curado de por lo menos una composición como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.