(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 909 123**

(51) Int. CI.:

C08J 3/24 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2016 E 16175259 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.02.2022 EP 3260481**

(54) Título: **Composición curada con alta resistencia al impacto y estabilidad frente a la temperatura, que se basa en una resina epoxídica y un poliisocianato**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2022

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

HOLTGREWE, CHRISTIAN;
KÜSTER, HARALD;
BACHON, THOMAS y
SANCHIS OTERO, GUADALUPE

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 curada con alta resistencia al impacto y estabilidad frente a la temperatura, que se basa en una resina epoxídica y un poliisocianato

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición curada, que presenta al menos un anillo de oxazolidinona y al menos un anillo de isocianurato y está reticulada por estos, partiendo de una mezcla de reacción líquida, que contiene con respecto a su peso total al menos una resina epoxídica, al menos un poliisocianato, al menos un poliol y al menos una composición de catalizador, así como a la composición curada que puede obtenerse mediante esto.

Las composiciones poliméricas curadas se exponen durante su preparación y aplicación a altas cargas mecánicas y térmicas. Para elevar la resistencia al impacto de las composiciones poliméricas, se añaden a los sistemas de resina, a partir de los cuales se fabrican las composiciones, agentes mediadores de la tenacidad (los denominados "toughener"). Los agentes mediadores de la tenacidad conocidos en el estado de la técnica producen un aumento de la resistencia al impacto, sin embargo también una reducción de la temperatura de transición vítrea, de modo que no son adecuados para su uso a temperatura elevada.

Además son desventajosas las composiciones poliméricas comercialmente disponibles, que presentan altas temperaturas de transición vítrea, debido a bajas estabilidades en almacenamiento y largos ciclos de curado. Otros posibles sistemas de resina son con frecuencia sólidos o altamente viscosos, de modo que no pueden usarse en los procedimientos de RTM usados con frecuencia, que requieren sistemas de resina líquidos.

El documento US2016/002496 A1 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de uretano/isocianurato con el uso de un poliisocianato aromático. En la preparación puede usarse opcionalmente un poliol. Como otro componente opcional pudo usarse un epóxido. En el documento EP 0 482 331 A1 se describen sistemas reactivos, que están constituidos por poliisocianatos orgánicos, poliepóxidos orgánicos, modificadores poliméricos y catalizadores especiales.

La presente invención se basa en el conocimiento de la parte inventora de que mediante la adición de polioles a monómeros de poliepóxido o bien poliisocianato estables a temperatura ambiente con baja viscosidad en determinadas relaciones en ciclos de curado cortos pueden producirse plásticos reticulados con oxazolidinona e isocianurato, la resistencia al impacto se eleva sin reducir a este respecto la temperatura de transición vítrea. Por consiguiente pueden usarse los plásticos en procedimientos de fabricación y en sus aplicaciones posteriores, en las que están expuestos a altas temperaturas. Los plásticos que pueden obtenerse de ese modo muestran además propiedades mecánicas ventajosas, en particular altas resistencias al impacto, que son adecuadas para su uso en la construcción de automóviles. Además pueden variarse el rendimiento y las propiedades de los polímeros que pueden obtenerse de ese modo mediante control de las condiciones de curado y el tipo de los sistemas de catalizador por un amplio intervalo. Finalmente tales sistemas son también ventajosos en el sentido de que estos permanecen estables a temperatura ambiente y por tanto no deben almacenarse enfriados.

Se encontró ahora sorprendentemente que mezclas de reacción, que comprenden con respecto a su peso total al menos una resina epoxídica aromática, líquida, al menos un poliisocianato aromático, líquido, del 1 al 20 % en peso al menos de un poliol y al menos una composición de catalizador adecuada, encontrándose un exceso de grupos NCO en comparación con los grupos epóxido, dan como resultado durante el curado composiciones poliméricas reticuladas con oxazolidinona e isocianurato, que presentan una estabilidad mecánica elevada y por tanto son especialmente adecuadas para la producción de piezas moldeadas de plástico reforzadas con fibras, tal como piezas de automóviles. Mediante el uso del 1 al 20 % en peso al menos de un poliol con respecto al peso total de la mezcla de reacción se eleva la resistencia al impacto de la composición polimérica curada obtenida sin reducir la temperatura de transición vítrea. Este fenómeno se refuerza de manera sorprendente mediante el uso de un exceso molar de grupos NCO en comparación con grupos epóxido.

La presente invención se refiere, por tanto, en un primer aspecto a un procedimiento para la preparación de una composición polimérica curada, que comprende al menos un anillo de oxazolidinona y al menos un anillo de isocianurato, comprendiendo el procedimiento las etapas:

(1) facilitar una mezcla de reacción líquida que comprende con respecto a su peso total

(a) del 9,0 al 82,5 % en peso al menos de una resina epoxídica aromática, líquida;
(b) del 16,5 al 90,0 % en peso al menos de un poliisocianato aromático, líquido;
(c) del 1,0 al 20,0 % en peso al menos de un poliol; y
(d) del 0,01 al 10,0 % en peso al menos de una composición de catalizador, en donde la al menos una resina epoxídica con respecto al al menos un poliisocianato se usa en cantidades de modo que la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido sea superior a 1,2, más preferentemente ascienda a entre 1,2 y 10, aún más preferentemente a entre 1,25 y 5, aún más preferentemente a entre 1,3 y 4 y lo más preferentemente a entre 1,4 y 2; y

(2) curar la mezcla de reacción para obtener una composición polimérica curada, que comprende al menos un anillo de oxazolidinona y al menos un anillo de isocianurato.

La presente invención se refiere en otro aspecto a una composición curada, reforzada con fibras, que puede obtenerse por medio de los procedimientos descritos en el presente documento.

"Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a 1 o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En relación con los constituyentes de las composiciones de catalizador que se describen en el presente documento, este dato no se refiere a la cantidad absoluta de moléculas, sino al tipo de constituyente. "Al menos un poliol" significa por lo tanto por ejemplo uno o varios polioles distintos, es decir, uno o varios tipos distintos de polioles. Junto con los datos de cantidades, los datos de cantidades se refieren al tipo de constituyente designado de manera correspondiente, tal como ya se define anteriormente.

"Líquido", tal como se usa en el presente documento, designa composiciones que pueden fluir a temperatura ambiente (20 °C) y presión normal (1013 mbar).

La viscosidad de la composición líquida descrita en el presente documento es en particular suficientemente baja para poder bombear la composición y poder humedecer e impregnar por ejemplo materiales de fibras, tal como se usan para piezas de plástico reforzadas con fibras. En distintas formas de realización, la mezcla de reacción tiene a una temperatura de 80 °C una viscosidad de <100 mPas. Para determinar la viscosidad se prepara la mezcla de resina a temperatura ambiente con un mezclador adecuado y se determina en un reómetro de placa/placa en oscilación la viscosidad con temperatura creciente con una velocidad de calentamiento de 50 K/min.

La resina epoxídica puede comprender monómeros, prepolímeros y polímeros que contienen grupos epóxido así como mezclas de los mencionados anteriormente y se designa a continuación también como epóxido o bien resina que contiene grupos epóxido. Las resinas que contienen grupos epóxido adecuadas son en particular resinas con de 1 a 10, preferentemente de 2 a 10 grupos epóxido por molécula. Los "grupos epóxido", tal como se usa en el presente documento, se refieren a grupos 1,2-epóxido (oxiranos).

Las resinas epoxídicas que pueden usarse en el presente documento pueden variar e incluyen resinas epoxídicas convencionales y que pueden obtenerse comercialmente, que en cada caso pueden usarse de manera individual o en combinación de dos o más resinas epoxídicas distintas. En la elección de las resinas epoxídicas desempeñan un papel no solo las propiedades del producto final, sino también las propiedades de la resina epoxídica, tal como por ejemplo la viscosidad y otras propiedades que influyen en la procesabilidad.

La resina que contiene grupos epóxido es un compuesto epoxídico aromático, líquido. Ejemplos de resinas adecuadas incluyen, sin estar limitadas a estos, (poli)glicidiléteres, que se obtienen habitualmente mediante reacción de epiclorhidrina o epibromhidrina con polifenoles en presencia de álcalis o también (poli)glicidiléteres de resinas de fenol-formaldehído-novolaca, resinas de fenol-formaldehído sustituidas con alquilo (resinas de epoxi-novolaca), resinas de fenol-hidroxibenzaldehído, resinas de cresol-hidroxibenzaldehído, resinas de diciclopentadieno-fenol y resinas fenólicas sustituidas con diciclopentadieno. Los polifenoles adecuados para este fin son por ejemplo resorcina, brenzcatequina, hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 4,4-dihidroxibenzofenona, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano y 1,5-hidroxinaftaleno. Igualmente adecuados son diglicidiléteres de resorcina etoxilada (DGER), diglicidiléteres de resorcina, brenzcatequina, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol S, y tetrametilbisfenol.

Otras resinas epoxídicas adecuadas se conocen en el estado de la técnica y pueden deducirse por ejemplo de Lee H. & Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, nueva edición de 1982.

Los compuestos que contienen grupos epóxido especialmente preferentes son glicidiléteres aromáticos, en particular diglicidiléteres, de manera muy especialmente preferente aquellos a base de monómeros de glicidiléter aromáticos. Ejemplos de estos son, sin limitación, di- o poliglicidiléteres de fenoles polihídricos, que pueden obtenerse mediante reacción de un fenol polihídrico con un exceso de clorhidrina, tal como por ejemplo epiclorhidrina. Tales fenoles polihídricos incluyen resorcinol, bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2-bis(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)propano, 1,1,2,2-tetrakis(4'-hidroxi-fenil)etano o condensados de fenoles con formaldehído, que se obtienen en condiciones ácidas, tal como fenolnovolacas y cresolnovolacas.

Los diglicidiléteres de bisfenol A pueden obtenerse, por ejemplo, como DER 331 (resina epoxídica de bisfenol A líquida) y DER 332 (diglicidiléter de bisfenol A) de Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Aunque no se mencionan especialmente, pueden usarse también otras resinas epoxídicas que pueden obtenerse con el nombre comercial DER y DEN de Dow Chemical Company.

El poliisocianato contiene dos o más grupos isocianato e incluye cualquier isocianato conocido y adecuado para el fin de acuerdo con la invención y se designa a continuación también parcialmente como isocianato o bien resina que

contiene grupos isocianato.

Como poliisocianatos en el componente poliisocianato son adecuados isocianatos con dos o más grupos isocianato. Preferentemente, los poliisocianatos contienen de 2 a 10, preferentemente de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4, en particular de manera exacta 2 grupos isocianato por molécula. El uso de isocianatos con una funcionalidad de más de dos, puede ser posiblemente ventajoso, dado que los poliisocianatos de este tipo son adecuados como agentes reticuladores.

Como el al menos un poliisocianato del componente poliisocianato se usará un poliisocianato aromático. En un poliisocianato aromático están unidos los grupos NCO a átomos de carbono aromáticos. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'-, 2,2'- o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), xililendiisocianato (XDI), m- y p-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 2,4- o 2,6-toluendiisocianato (TDI), di- y tetraalquildifenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-4,4'-diisocianato (TODI), 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato.

El componente poliisocianato puede contener también proporciones de prepolímeros de bajo peso molecular, por ejemplo productos de reacción de MDI o TDI con dioles o trioles de bajo peso molecular tal como por ejemplo etilenglicol, dietienglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, glicerol o trimetilolpropano. Estos prepolímeros pueden prepararse mediante reacción de un exceso de poliisocianato monomérico en presencia de dioles o trioles. A este respecto se encuentra el peso molecular promediado en número de los dioles y trioles en general por debajo de 1000 g/mol. Dado el caso puede liberarse el producto de reacción mediante destilación de isocianatos aromáticos monoméricos.

Preferentemente, el al menos un poliisocianato presenta un contenido en NCO superior al 25 % en peso, más preferentemente superior al 28 % en peso, de manera especialmente preferente superior al 30 % en peso, en particular preferentemente del 30 al 50 % en peso, con respecto al al menos un poliisocianato. La proporción en masa se refiere en el caso del uso solo de un poliisocianato a la cantidad usada de este poliisocianato, en el caso del uso de una mezcla de poliisocianatos por el contrario a la cantidad usada de la mezcla de estos poliisocianatos.

Preferentemente, el al menos un poliisocianato tiene una viscosidad inferior a 80 mPas, en particular de 30 a 60 mPas (norma DIN ISO 2555, viscosímetro Brookfield RVT, husillo n.º 3, 25 °C; 50 rpm).

Se prefiere en particular que el al menos un poliisocianato presente un peso molecular promediado en número inferior a 1500 g/mol, de manera especialmente preferente inferior a 1000 g/mol.

Las resinas que contienen grupos isocianato especialmente adecuadas son metilendifenildiisocianato (MDI), toluen-2,4-diisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato polimérico (PMDI) y mezclas de los mencionados anteriormente. Estos poliisocianatos pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial Desmodur® de Bayer AG (DE).

Se prefieren especialmente monómeros de poliisocianato aromáticos, en particular diisocianatos aromáticos tal como MDI y TDI.

Se prefiere generalmente que tanto los epóxidos usados como también los monómeros de isocianato usados sean, en particular en condiciones estándares (20 °C, 1013 mbar), monómeros líquidos, de baja viscosidad. Por tanto, estos son en particular ventajosos, ya que en comparación con otras resinas epoxídicas de funcionalidad superior son claramente más estables, en particular son más estables en almacenamiento y no deben almacenarse enfriados.

En distintas formas de realización de la invención, la mezcla de reacción puede contener varios compuestos que contienen grupos epóxido distintos y/o varios compuestos que contienen grupos isocianato distintos.

La mezcla de reacción líquida comprende además al menos un poliol. "Polioles", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a compuestos que presentan al menos 2 grupos hidroxilo (-OH) por molécula. El al menos un poliol puede presentar por ejemplo 2 o más grupos hidroxilo, tal como 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más y puede tener una estructura cíclica, lineal o ramificada. De manera especialmente preferente, el al menos un poliol presenta en promedio de 2 a 10, en particular de 2 a 6, preferentemente de 2 a 3 grupos hidroxilo. Se prefieren especialmente dioles y/o trioles. Los polioles según la invención pueden ser todos los polioles conocidos en el estado de la técnica y adecuados de acuerdo con la invención. En distintas formas de realización puede presentar el poliol un peso molecular promediado en número de 120 a 6.000 g/mol, tal como por ejemplo de 120 a 6.000 g/mol, de 120 a 4.000 g/mol, de 120 a 2.000 g/mol, de 120 g/mol a 1.000 g/mol, de 500 g/mol a 6.000 g/mol, de 500 g/mol a 4.000 g/mol, de 500 g/mol a 2.000 g/mol, de 500 g/mol a 1.000 g/mol, de 1.000 g/mol a 6.000 g/mol, de 1.000 g/mol a 4.000 g/mol, de 1.000 g/mol a 2.000 g/mol o de 2.000 g/mol.

En una forma de realización preferente, el al menos un poliol es un polieterpoliol, un poliesterpoliol o mezclas de los mismos. Así, el polieterpoliol puede ser un polioxialquilenpoliol. El al menos un poliol puede ser también un glicol. Los glicoles son compuestos, que pueden derivarse de dioles, por ejemplo mediante reacción de al menos 2 dioles con

disociación de agua y formación de al menos un grupo éter. "Dioles", tal como se usa en el presente documento, son compuestos que presentan 2 grupos alcohol. Los grupos alcohol pueden estar dispuestos a este respecto de manera vecinal, o sea de manera adyacente, o de manera no vecinal. Los dioles de acuerdo con la invención pueden ser, sin limitarse a estos, etilendiol, propilendiol, butilendiol, pentilendiol, hexilendiol, heptilendiol y octilendiol. Los glicoles pueden derivarse de un diol o de mezclas de distintos dioles. Preferentemente, el poliol de acuerdo con la invención se selecciona del grupo que está constituido por polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, polihexametilenglicol y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente, el poliol se selecciona del grupo que está constituido por polietilenglicol, polipropilenglicol o mezclas de los mismos y aún más preferentemente el poliol es propilenglicol. El propilenglicol puede presentar un peso molecular promediado en número de 120 a 6.000 g/mol. Preferentemente, el propilenglicol de acuerdo con la invención presenta un peso molecular promediado en número de 120 a 6.000 g/mol, aún más preferentemente de 1.000 a 3.000 g/mol y lo más preferentemente de 2.000 g/mol.

Los pesos moleculares indicados en el presente texto se refieren, en tanto que no se indique lo contrario, al promedio en número del peso molecular (M_n). El peso molecular promediado en número puede determinarse por medio de cromatografía de permeación en gel de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08 con THF como eluyente. Si no se indica lo contrario, todos los pesos moleculares indicados son aquellos que se determinaron por medio de CPG.

Tal como se ha descrito ya anteriormente, puede ser el poliol de acuerdo con la invención también un poliol con más de 2 grupos alcohol. Ejemplos de tales polioles incluyen, sin limitarse a estos, glicerol, sorbitol, manitol, xilitol, maltitol, lactitol, eritritol, isomaltitol, ribitol, galactitol, iditol, arabitol y poliglicitol.

La proporción en peso del al menos un poliol puede variarse del 1,0 al 20,0 % en peso con respecto a la mezcla de reacción y depende del al menos un poliol y sus propiedades químicas y físicas así como de las propiedades físicas y químicas deseadas de la composición curada. En una forma de realización preferente, la mezcla de reacción líquida contiene del 2,0 al 15,0 % en peso, más preferentemente del 4,0 al 12,0 % en peso de poliol. Mediante el uso de estos polioles en estos intervalos de peso presentan las composiciones poliméricas según la invención una elevada estabilidad mecánica, en particular una elevada resistencia al impacto, sin reducir la temperatura de transición vítrea, de modo que las composiciones obtenidas pueden exponerse durante la preparación y su determinación conveniente a temperaturas elevadas. Por tanto, estas son especialmente adecuadas para la fabricación de piezas moldeadas de plástico reforzadas con fibras, tal como piezas de automóviles.

La relación en peso del al menos un poliisocianato y de la al menos una resina epoxídica puede variarse igualmente y depende de los compuestos usados en cada caso y sus propiedades químicas y físicas así como de las propiedades físicas y químicas deseadas de la composición curada. Generalmente se usan el poliisocianato y el epóxido en tales cantidades que la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido ascienda al menos a 1,2, en particular al menos a 1,25, preferentemente al menos a 1,3, aún más preferentemente al menos a 1,4, en particular preferentemente al menos a 1,5. Preferentemente, la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido es como máximo 10, en particular como máximo 5, preferentemente como máximo 3, de manera especialmente preferente como máximo 2. La "relación en equivalentes molares" se refiere en este sentido a la relación molar entre grupos epóxido y grupos isocianato. La relación en equivalentes molares se forma a este respecto como cociente de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido, en donde un número doble de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido se corresponde con una relación en equivalentes molares de 2. Una relación en equivalentes molares de al menos 1,2 significa, por tanto, por ejemplo que a 1 Mol de grupos epóxido le corresponden al menos 1,2 Mol de grupos isocianato. Esto significa que los grupos isocianato se encuentran en un exceso molar con respecto a los grupos epóxido. Preferentemente, la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido está entre 1,2 y 10, más preferentemente entre 1,2 y 5, aún más preferentemente entre 1,25 y 5, aún más preferentemente entre 1,3 y 2. La parte inventora ha encontrado que mediante el uso de tales relaciones de cantidad resultan propiedades especialmente ventajosas en cuanto a la temperatura de transición vítrea, el módulo de elasticidad y la resistencia al impacto.

En distintas formas de realización de la invención se usa con respecto al peso total de la mezcla de reacción del 9,0 al 82,5 % en peso, preferentemente del 15,0 al 65,0 % en peso, aún más preferentemente del 20,0 al 60,0 % en peso, lo más preferentemente del 30,0 al 50,0 % en peso al menos de una resina epoxídica aromática, líquida. En distintas formas de realización de la invención se usa con respecto al peso total de la mezcla de reacción del 16,5 al 90,0 % en peso, preferentemente del 20,0 al 80,0 % en peso, aún más preferentemente del 30,0 al 75,0 % en peso, lo más preferentemente del 35,0 al 70,0 % en peso del al menos un poliisocianato aromático, líquido.

Como otra parte constituyente, la mezcla de reacción comprende una composición de catalizador. En distintas formas de realización, la composición de catalizador no comprende ningún agente endurecedor, es decir, compuestos que contraen una reacción de poliadición de epóxidos, tal como por ejemplo dicianodiamida, DDS (diaminodifenilsulfona) y compuestos similares, sino solo compuestos que catalizan la polimerización de poliisocianato y epóxido. Por tanto, la mezcla de reacción está, en formas de realización preferentes, libre de dicianodiamida o DDS, preferentemente en total libre de agentes endurecedores tal como dicianodiamida o DDS.

"Libre de", tal como se usa en este contexto, significa que la cantidad de la correspondiente sustancia en la mezcla de reacción asciende a menos del 0,05 % en peso, preferentemente a menos del 0,01 % en peso, aún más

preferentemente a menos del 0,001 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

La composición de catalizador puede contener uno o varios catalizadores. En distintas formas de realización esta es adecuada para la formación de anillos de oxazolidinona y de isocianurato a partir de las partes constituyentes indicadas.

En una forma de realización preferente, el catalizador es una base, en donde la base usada como catalizador es preferentemente una base no iónica, que contiene nitrógeno, que comprende al menos un átomo de nitrógeno terciario y/o un átomo de nitrógeno de imina, en particular es un imidazol o imidazolidina. Se prefiere además que el catalizador o bien la base no se base en un catión imidazolio.

El término "terciario", tal como se usa en el presente documento, indica que en el átomo de nitrógeno, que está contenido en la al menos una base, están unidos tres restos orgánicos de manera covalente a través de enlaces sencillos. Como alternativa puede contener la al menos una base un átomo de nitrógeno de imina. El término "imina", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a la clase de sustancias conocidas e indica que el átomo de nitrógeno presenta un enlace doble covalente con respecto a un resto orgánico y un enlace sencillo covalente con respecto a otro resto orgánico. Las iminas son bases de Schiff. Preferentemente, en el caso de las bases se trata de bases no bloqueadas. Es decir, que las bases se usan en forma pura o bien no tratadas o bien que no ha reaccionado, y no en forma de una sal o por ejemplo como forma bloqueada con fenol. Mediante un bloqueo se influyen negativamente la acción del catalizador y con ello la velocidad de reacción y las propiedades resultantes.

La composición de catalizador puede contener, en distintas formas de realización, varias de las bases no iónicas descritas anteriormente, por ejemplo una base con un nitrógeno de imina y una base con un átomo de nitrógeno terciario. La base no iónica puede ser también tanto una amina terciaria como también una imina, conteniendo esta tanto un átomo de nitrógeno terciario como también un nitrógeno de imina.

Preferentemente, en el caso de la base usada se trata de una base no iónica, que contiene nitrógeno, que comprende al menos un átomo de nitrógeno terciario y/o un átomo de nitrógeno de imina y presenta además una estructura cíclica.

En distintas formas de realización, la al menos una base no iónica es una amina terciaria de fórmula (I) $NR_1R_2R_3$ y/o una imina de fórmula (II) $N(=R_4)R_5$.

Los restos R_1 a R_3 y R_5 se seleccionan en cada caso independientemente entre sí del grupo que está constituido por alquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, alquenilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado con 3 a 20 átomos de carbono y arilo sustituido o no sustituido con 5 a 20 átomos de carbono o al menos dos de R_1 a R_3 forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o anillo de heteroarilo, que contiene opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno adicionales, en particular 1 átomo de nitrógeno adicional. Preferentemente, al menos dos de R_1 a R_3 forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o anillo de heteroarilo, que contiene opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno adicionales, en particular 1 átomo de nitrógeno adicional.

R_4 es un alquilenilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado con 3 a 20 átomos de carbono o R_4 y R_5 forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o anillo de heteroarilo, que contiene opcionalmente átomos de nitrógeno adicionales. Preferentemente, R_4 y R_5 forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o anillo de heteroarilo, que contiene opcionalmente átomos de nitrógeno adicionales.

"Alquilenilo", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a un resto alquilo que está unido a través de un doble enlace al átomo de nitrógeno. En el caso de que esté sustituido, los sustituyentes se definen tal como se ha descrito anteriormente para restos alquilo.

En distintas formas de realización de la invención, las bases de amina terciarias o bien las bases de imina son compuestos cíclicos que contienen preferentemente al menos dos átomos de nitrógeno, es decir al menos dos de los restos R_1 a R_5 combinan entre sí para formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo y contienen además un átomo de nitrógeno adicional en forma de un resto -NRR', en donde el átomo de nitrógeno es un átomo de anillo y el resto R o R' participa en la formación de anillo. Se prefieren especialmente bases a base de imidazol o imidazolidina. En distintas formas de realización, las bases son, por tanto, por ejemplo derivados de imidazol, tal como por ejemplo 1-alquil-imidazol o 2,4-dialquilimidazol.

En distintas formas de realización, la al menos una base no iónica se selecciona del grupo que está constituido por 1-metilimidazol, 2,4-etilmetilimidazol (EMI), 4-dimetilaminopiridina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazobiciclo[3.4.0]non-5-eno (DBN) y mezclas de los mismos. Preferentemente, la base se selecciona del grupo que está constituido por EMI, DBU y mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferente están contenidas al menos dos bases, de las bases descritas, en particular de manera exacta dos. Mediante el uso de dos bases distintas puede acelerarse la reacción o puede conducirse y

controlarse de manera dirigida la velocidad de reacción. Además, el uso de dos bases distintas puede repercutir ventajosamente en las propiedades resultantes.

En otra forma de realización preferente está contenida de manera exacta una base, de las bases descritas.

En una forma de realización preferente se usan, con respecto a la cantidad total, del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2 % en peso de la composición de catalizador (d), o preferentemente de la al menos una base mencionada.

"Facilitar", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a la mezcla de las partes constituyentes de la mezcla de reacción en cualquier orden. Por ejemplo puede ser ventajoso añadir conjuntamente en primer lugar dos o más partes constituyentes y dado el caso mezclar para obtener una mezcla heterogénea u homogénea, antes de añadir las partes constituyentes restantes. Así puede combinarse, por ejemplo, en primer lugar el al menos un compuesto que contiene grupos epóxido y la composición de catalizador y mezclarse y a continuación puede añadirse, por ejemplo poco antes del curado, el al menos un compuesto que contiene grupos isocianato y puede introducirse mediante mezclado en las otras partes constituyentes ya mezcladas. Entre las distintas etapas de combinación y mezclado puede ser ventajoso enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

Generalmente pueden usarse las partes constituyentes individuales de la mezcla de reacción como tales o como solución en un disolvente, tal como por ejemplo un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos. Para ello puede usarse cualquier disolvente conocido y adecuado para el fin de acuerdo con la invención. Así puede ser el disolvente, por ejemplo, un disolvente orgánico de alto punto de ebullición. El disolvente puede seleccionarse del grupo que está constituido por petróleo, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y mezclas de los mismos. Dado que los compuestos de epóxido e isocianato preferentemente se seleccionan de monómeros líquidos, de baja viscosidad, en distintas formas de realización puede usarse la composición de catalizador como solución, tal como se ha descrito anteriormente.

En distintas formas de realización, la mezcla de reacción comprende además del epóxido (a), el isocianato (b), el poliol (c) y la composición de catalizador (d) partes constituyentes adicionales, tal como se conocen en el estado de la técnica como tales y son habituales.

Por ejemplo puede usarse como parte constituyente adicional una resina modificada, que confiere a las composiciones que pueden obtenerse tras el curado una resistencia al impacto mejorada y propiedades a baja temperatura. Las resinas que contienen grupos epóxido modificadas de este tipo se conocen en el estado de la técnica y comprenden productos de reacción de resinas epoxídicas con una funcionalidad epóxido de más de 1 con cauchos con funcionalidad carboxi, ácidos grasos diméricos o los denominados polímeros de núcleo/envoltura (core/shell-polymers), cuyos núcleos presentan una temperatura de transición vítrea inferior a -30 °C. La resina que contiene grupos epóxido se usa en este caso preferentemente en un exceso estequiométrico y genera un producto de reacción con funcionalidad epóxido. El exceso de resina que contiene grupos epóxido puede encontrarse también ampliamente por encima del exceso estequiométrico. Una funcionalidad epóxido superior a 1 significa que los compuestos contienen más de 1, preferentemente al menos 2, grupos 1,2-epóxido por molécula. Son ventajosas aquellas resinas que contienen grupos epóxido modificadas que presentan un peso equivalente de epóxido entre 150 y 4000.

Las resinas que contienen grupos epóxido pueden estar modificadas también en particular con un copolímero de un 1,3-dieno o un co-monómero etilénicamente insaturado y/o con partículas de núcleo/envoltura (CSR core-shell-rubber). Estas resinas modificadas se usan adicionalmente a la resina epoxídica (a) y al isocianato (b).

Adicionalmente a lo mencionado anteriormente pueden usarse además del al menos un poliol otros agentes mediadores de la tenacidad ("toughener"), tal como por ejemplo cauchos líquidos (liquid rubbers).

La mezcla de reacción descrita en el presente documento puede combinarse con otras partes constituyentes, tal como por ejemplo los agentes mediadores de la tenacidad descritos anteriormente, en forma de una composición de adhesivo o de una resina de inyección.

Las composiciones de adhesivo o bien las resinas de inyección de este tipo pueden contener una pluralidad de otros componentes, de los cuales se conocen todos por el experto en el campo, incluyendo, sin embargo sin limitarse a los coadyuvantes y aditivos usados con frecuencia, tales como, por ejemplo, materiales de relleno, plastificantes, agentes de dilución reactivos y/o no reactivos, agentes de flujo, agentes de acoplamiento (por ejemplo, silanos), agentes adherentes, agentes humectantes, agentes separadores, agentes ignífugos, agentes humectantes, agentes tixotrópicos y/o coadyuvantes reológicos (por ejemplo, ácido silícico pirogénico), inhibidores del envejecimiento y/o de corrosión, estabilizadores y/o colorantes. Dependiendo del requerimiento al adhesivo o bien la resina de inyección y su uso y en cuanto a la producción, flexibilidad, resistencia y adhesión con sustratos, se introducen los coadyuvantes y aditivos en distintas cantidades en la composición.

En distintas formas de realización de la invención, se aplica la mezcla de reacción dependiendo del uso deseado sobre un sustrato, por ejemplo en el caso del uso como adhesivo, o se introduce en un molde, en el caso del uso como masa

moldeable para la producción de piezas de plástico. En formas de realización preferentes, el procedimiento es un procedimiento de moldeo por transferencia (RTM) y la mezcla de reacción es una resina de inyección reactiva. "Reactiva", tal como se usa en este contexto, hace referencia al hecho de que la resina de inyección pueda reticularse químicamente. En el procedimiento de RTM puede comprender la facilitación de la mezcla de reacción, es decir la etapa (1) del procedimiento descrito, la introducción, en particular inyección, de la resina de inyección en un molde. En la fabricación de piezas de plástico reforzadas con fibras, para lo cual son especialmente adecuados los procedimientos y mezclas de reacción descritos, antes de la inyección en el molde pueden introducirse en este fibras o productos semifabricados de fibras (pretejidos/preformados). Como fibras y/o productos semifabricados de fibras pueden usarse los materiales conocidos en el estado de la técnica para esta aplicación, en particular fibras de carbono.

La invención se refiere además a las mezclas de reacción descritas en relación con el procedimiento, es decir composiciones de resina que contienen con respecto a su peso total (a) del 9,0 al 82,5 % en peso al menos de una resina epoxídica aromática, líquida; (b) del 16,5 al 90,0 % en peso al menos de un poliisocianato aromático, líquido; (c) del 1,0 al 20,0 % en peso al menos de un poliol; y (d) del 0,01 al 10,0 % en peso al menos de una composición de catalizador, en donde la al menos una resina epoxídica con respecto al al menos un poliisocianato se usa en cantidades de modo que la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido sea superior a 1,2, más preferentemente ascienda a entre 1,2 y 10, aún más preferentemente a entre 1,25 y 5, aún más preferentemente a entre 1,3 y 4 y lo más preferentemente a entre 1,4 y 2.

En distintas formas de realización, las composiciones de resina de este tipo son composiciones de adhesivo o resinas de inyección. Las resinas de inyección pueden bombearse preferentemente y en particular son adecuadas para el moldeo por transferencia (procedimiento de RTM). En distintas formas de realización, la mezcla de reacción tiene por tanto a una temperatura de 80 °C, es decir a una temperatura de infusión típica, una viscosidad de <100 mPas. Para determinar la viscosidad se prepara la mezcla de resina a temperatura ambiente con un mezclador adecuado y se determina en un reómetro de placa/placa en oscilación la viscosidad con temperatura creciente con una velocidad de calentamiento de 50 K/min.

La invención se refiere en una forma de realización por tanto también a las piezas moldeadas que pueden obtenerse por medio de los sistemas de resina de acuerdo con la invención en el procedimiento de RTM. Los procedimientos de RTM, en los que pueden usarse los sistemas de resina descritos (composiciones poliméricas), son como aquellos conocidos en el estado de la técnica y pueden adaptarse sin más por el experto de manera que pueda usarse la mezcla de reacción de acuerdo con la invención.

Los tiempos abiertos de las composiciones de resina (mezcla de reacción), como se describe en el presente documento, son preferentemente superiores a 90 segundos y se encuentran de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 5 minutos, en particular en aproximadamente 3 minutos. "Aproximadamente", tal y como se usa en el presente documento en relación con un valor numérico, significa el valor numérico ±10 %.

Dependiendo del tipo de epóxido e isocianato usado así como dependiendo de la composición de catalizador y del uso de la composición curada puede curarse la mezcla de reacción en la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención a distintas temperaturas de reacción. Así puede encontrarse la temperatura de curado entre 10 °C y 230 °C. Generalmente puede realizarse el curado a temperatura elevada, es decir >25 °C. Preferentemente se curan las resinas entre 50 °C y 190 °C y preferentemente entre 90 °C y 150 °C. La duración del curado depende igualmente de las resinas que van a curarse y de la composición de catalizador y puede encontrarse entre 0,01 horas y 10 horas.

Preferentemente, el ciclo de curado dura pocos minutos, es decir en particular de 1 a 5 minutos. El curado puede realizarse en una o también en varias etapas.

Durante el curado reacciona la resina que contiene grupos epóxido con el isocianato en presencia del catalizador con formación al menos de una oxazolidinona, que reticula entre sí las resinas y confiere a la composición curada entre otras cosas sus propiedades físicas ventajosas. La al menos una oxazolidinona formada durante el curado puede ser una de 1,2-oxazolidin-3-ona, 1,2-oxazolidin-4-ona, 1,2-oxazolidin-5-ona, 1,3-oxazolidin-2-ona, 1,3-oxazolidin-4-ona, o 1,3-oxazolidin-5-ona. Así puede contener la composición curada también varios isómeros de oxazolidinona distintos de los mencionadas anteriormente.

Además, los grupos isocianato reaccionan entre sí en presencia de la composición de catalizador descrita en el presente documento con formación al menos de un isocianurato, que reticula las resinas entre sí y contribuye igualmente a las propiedades ventajosas de la composición curada.

Las resinas curadas por medio de los sistemas de catalizador y procedimientos descritos en el presente documento tienen preferentemente un factor de intensidad de esfuerzos crítico K1c de >0,8, preferentemente al menos 1,0, aún más preferentemente de >1,2 y lo más preferentemente de >1,5. La temperatura de transición vítrea de las resinas curadas (Tg (tan δ) por medio de DTMA) se encuentra, en distintas formas de realización, en el intervalo de más de 100 °C, en particular más de 150 °C, normalmente en el intervalo de hasta 200 °C. El módulo de elasticidad de las resinas curadas se encuentra preferentemente en al menos 2500 N/mm^2, preferentemente al menos 3000 N/mm^2, normalmente en el intervalo de 2500 a 5000 N/mm^2.

Además, la presente invención se refiere a la composición curada, que puede obtenerse según el procedimiento descrito en el presente documento. Esta puede encontrarse, dependiendo del procedimiento, como pieza moldeada, en particular como pieza moldeada de plástico reforzada con fibras. Las piezas moldeadas de este tipo se usan preferentemente en la construcción de automóviles.

Así es adecuada la composición polimérica curada especialmente como resina de matriz para materiales compuestos de fibras. A este respecto pueden usarse estas en distintos procedimientos de aplicación, por ejemplo en el procedimiento de moldeo por transferencia de resina (procedimiento de RTM) o en el procedimiento de infusión.

Como partes constituyentes de fibras de los materiales compuestos de fibras son adecuados materiales de fibras altamente resistentes conocidos. Estos pueden estar constituidos, por ejemplo, por fibras de vidrio; fibras sintéticas, tal como fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, fibras de poliimida o fibras de aramida; fibras de carbono; fibras de boro; fibras cerámicas oxídicas o no oxídicas, tal como óxido de aluminio/fibras de dióxido de silicio, fibras de carburo de silicio; fibras de metal, por ejemplo de acero o aluminio; o por fibras naturales, tal como lino, cáñamo o yute. Estas fibras pueden introducirse en forma de esteras, tejidos, tejidos de punto de trama, mallas textiles, materiales no tejidos o rovings. Pueden usarse también dos o más de estos materiales de fibras como mezcla. Pueden seleccionarse fibras cortadas cortas, preferentemente se usan sin embargo fibras largas sintéticas, en particular tejidos y mallas textiles. Tales fibras, mallas textiles, tejidos y rovings altamente resistentes los conoce el experto.

En particular, el material compuesto de fibras debe contener fibras en una proporción en volumen de más del 20 % en volumen, preferentemente más del 40 % en volumen, en particular preferentemente entre el 50 y el 70 % en volumen, con respecto al material compuesto de fibras total, para conseguir propiedades mecánicas especialmente buenas. En el caso de fibras de carbono se determina la proporción en volumen de acuerdo con la norma DIN EN 2564:1998-08, en el caso de fibras de vidrio de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1172:1998-12.

Un material compuesto de fibras de este tipo es adecuado en particular como pieza constructiva de automóviles. Tales materiales compuestos de fibras presentan en comparación con el acero varias ventajas, así son más ligeros, se caracterizan por una resistencia al choque mejorada y son además más duraderos.

Es lógico por lo demás que todas las formas de realización, que se han divulgado anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden aplicarse también asimismo en los sistemas de resina descritos y composiciones curadas y a la inversa.

Ejemplos

De acuerdo con la indicaciones en peso en las siguientes tablas 1 y 2 se mezclaron un diglicidiléter de bisfenol A (DEGBA; equivalente de epóxido de 187 g/mol), una composición de catalizador (EMI: 2-etil-4-metilimidazol; DBU: diazabicicloundeceno) y dado el caso un polipropilenglicol (Mw 2000 g/mol) durante 30 s con 2000 r/min a vacío en una Speedmixer. Tras enfriar esta mezcla hasta TA, se añadió una mezcla de metilendifenildiisocianato (MDI) y polímeros del mismo (PMDI), con un peso equivalente de NCO de 129 g/mol, y se mezcló igualmente durante 30 s con 2000 r/min a vacío por medio de una Speedmixer. La mezcla de reacción se vertió en moldes de PTFE, para generar probetas adecuadas a la norma para la determinación de los datos mecánicos. La mezcla de resina se gelificó en primer lugar durante 8 min a 100 °C en el molde. A continuación se desmoldan las probetas y se curan posteriormente durante 30 min a 130 °C y seguido de 30 min a 180 °C. Los valores característicos mecánicos se determinaron de manera correspondiente: ensayo de tracción según la norma EN-ISO 527; flexión en 3 puntos según la norma EN-ISO 178; tenacidad a la rotura según la norma IOS 13586; Tg por medio de DMTA.

Por medio de las propiedades mecánicas de los ensayos, que están indicadas en las tablas 1 y 2, se observa que los ejemplos con un poliol y un exceso de grupos isocianato de al menos 1,2 presentan un perfil de propiedades equilibrado, en los que tanto el módulo E, el valor K1c y la temperatura de transición vítrea se encuentran en el nivel deseado.

Tabla 1

	NCO/EP	DEGBA	MDI	Poliol	EMI24	DBU	*Módulo E MPa*	*Fmáx/ MPa*	*ε-Fmáx/ %*	*K1c*	*TG G"*	*TG tan d*
1	1,20	54,0	44,8			1,4	2484	138,5	6,64		158	203
2	1,41	50,0	48,6			1,4	3083	136	4,34	0,66	166	183
3	1,73	45,0	53,6			1,4	3268	81,2	2,39	0,58	176	190
4	2,12	40,0	58,6			1,4	3315	64,6	1,87	0,58	193	235
5	1,41	49,5	48,1		1,0	1,4	2978	74,5	2,11	0,52	162	185
6	2,01	40,9	56,7		1,0	1,4	3233	100,1	2,90	0,66	170	201
7	1,20	52,5	43,6	2,5		1,4	2814	93,1	3,19	0,84	168	198
8	1,30	50,0	44,7	3,3		1,3	2671	56,2	1,99	0,86	172	
9	0,69	63,4	30,2	5,0		1,4	ESPUMA FUERTEMENTE					215
10	1,13	52,5	41,1	5,0		1,4	ESPUMA FUERTEMENTE				162	198
11	1,20	50,5	42,3	5,0		1,4	2424	190,6	3,66	1,53	157	
12	1,41	47,5	46,1	5,0		1,4	2532	84,1	3,66	1,1	164	186
13	1,57	45,0	48,6	5,0		1,4	2674	75,2	2,84	0,85	172	205
14	0,68	62,9	29,7	5,0	1,0	1,4	ESPUMA FUERTEMENTE					189
15	1,00	54,9	37,8	5,0	1,0	1,4	ESPUMA FUERTEMENTE					179
16	1,13	52,0	40,6	5,0	1,0	1,4	2652	129,6	5,98	0,92	159	177
17	1,20	50,5	42,3	5,0	1,0	1,4	2532	103,3	4,60	1,88	157	202
18	1,67	43,0	49,6	5,0	1,0	1,4	3043	80,6	2,56	0,82	165	274

Tabla 2

	NCO/EP	DEGBA	MDI	Poliol	EMI24	DBU	*Módulo E MPa*	*Fmáx/ MPa*	*ε-Fmáx/ %*	*K1c*	*TG G"*	*TG tan d*
19	1,00	52,5	36,1	10,0		1,4	ESPUMA FUERTEMENTE				154	168
20	1,20	48,0	39,8	10,0		1,4	2152	92,1	4,50	1,58	157	212
21	1,40	45,0	43,6	10,0		1,4	2264	73,1	3,29	1,54	162	173
22	2,00	37,2	51,4	10,0		1,4	2203	61,4	2,88	0,9	171	202
23	3,00	28,5	58,9	10,0	0,9	1,2	2181	73,6	3,29	0,7	172	227
24	4,00	23,2	64,1	10,0	0,9	1,2	2309	57,4	2,38	0,7	175	220
25	1,40	44,5	43,1	10,0	1,0	1,4	2544	78,0	3,37	1,27	156	176
26	1,51	42,8	44,7	10,0	1,0	1,4	2580	93,5	3,81	1,02	161	191
27	1,67	40,7	46,9	10,0	1,0	1,4	2672	95,9	3,68	1,03	164	248
28	1,77	39,5	48,1	10,0	1,0	1,4	2697	101,5	4,08	0,97	163	146
29	2,00	36,8	50,8	10,0	1,0	1,4	2398	104,0	4,92	0,89	165	182

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica curada, que comprende al menos un anillo de oxazolidinona y al menos un anillo de isocianurato, comprendiendo el procedimiento las etapas:

(1) facilitar una mezcla de reacción que puede fluir a temperatura ambiente (20 °C) y presión normal (1013 mbar) que comprende con respecto a su peso total:

(a) del 9,0 al 82,5 % en peso al menos de una resina epoxídica aromática, que puede fluir a temperatura ambiente (20 °C) y presión normal (1013 mbar);
(b) del 16,5 al 90,0 % en peso al menos de un poliisocianato aromático, que puede fluir a temperatura ambiente (20 °C) y presión normal (1013 mbar);
(c) del 1,0 al 20,0 % en peso al menos de un poliol; y
(d) del 0,01 al 10,0 % en peso al menos de una composición de catalizador, en donde la al menos una resina epoxídica con respecto al al menos un poliisocianato se usa en cantidades de modo que la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido sea superior a 1,2, más preferentemente ascienda a entre 1,2 y 10, aún más preferentemente a entre 1,25 y 5, aún más preferentemente a entre 1,3 y 4 y lo más preferentemente a entre 1,4 y 2; y

(2) curar la mezcla de reacción para obtener una composición polimérica curada, que comprende al menos un anillo de oxazolidinona y al menos un anillo de isocianurato.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la al menos una resina epoxídica es un glicidiléter, en particular un diglicidiléter aromático, de manera especialmente preferente un bisfenol diglicidiléter.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el al menos un poliisocianato es un metilendifenildiisocianato (MDI).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el al menos un poliol se selecciona del grupo que está constituido por polieterpoliol, poliesterpoliol y mezclas de los mismos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el al menos un poliol se selecciona del grupo que está constituido por polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, polihexametilenglicol y mezclas de los mismos, preferentemente del grupo que está constituido por polietilenglicol, polipropilenglicol y mezclas de los mismos y es aún más preferentemente propilenglicol.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la composición de catalizador contiene al menos una base, que comprende al menos un átomo de nitrógeno terciario y/o un átomo de nitrógeno de imina, en particular es un imidazol o imidazolidina.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición de catalizador no contiene ninguna base, que se basa en un catión imidazolio.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la base que contiene nitrógeno es una base seleccionada del grupo que está constituido por 1-metilimidazol, 2,4-etilmetilimidazol (EMI), 4-dimetilaminopiridina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazobiciclo[3.4.0]non-5-eno (DBN) y mezclas de los mismos, preferentemente del grupo que está constituido por 2,4-etilmetilimidazol (EMI), 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y mezclas de los mismos.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que

(a) la mezcla de reacción contiene menos del 0,05 % en peso de agentes endurecedores epoxídicos, que contraen una reacción de poliadición;
(b) la mezcla de reacción presenta a una temperatura de 80 °C una viscosidad de <100 mPas, determinada en un reómetro de placa/placa en oscilación a temperatura creciente con una velocidad de calentamiento de 50 K/min;
(c) la composición polimérica curada presenta un módulo de elasticidad de acuerdo con el ensayo de tracción según la norma EN-ISO 527 de más de 2500, preferentemente más de 3000 N/mm^2; y/o
(d) la composición polimérica curada presenta una temperatura de transición vítrea, medida por medio de DMTA, de más de 100, en particular más de 150 °C.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que

(a) la mezcla de reacción en la etapa (2) se cura a una temperatura entre 10 °C y 230 °C, preferentemente entre 50 °C y 190 °C y preferentemente entre 90 °C y 150 °C durante de 0,01 horas a 10 horas, preferentemente durante de 0,1 horas a 5 horas, preferentemente durante 1 hora; o
(b) la mezcla de reacción en la etapa (2) se cura en primer lugar a una temperatura entre 50 °C y 130 °C,

preferentemente 70 °C y 110 °C y preferentemente a 90 °C durante de 0,1 horas a 3 horas, preferentemente durante de 0,5 horas a 2 horas, preferentemente durante 1 hora y a continuación a una temperatura entre 110 °C y 190 °C, preferentemente 130 °C y 170 °C y preferentemente a 150 °C durante de 0,1 horas a 3 horas, preferentemente durante de 0,5 horas a 2 horas, preferentemente durante 1 hora.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el procedimiento es un procedimiento de moldeo por transferencia (RTM) y la mezcla de reacción es una resina de inyección reactiva.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la etapa (1) comprende la inyección de la resina de inyección en un molde, en el que se han introducido fibras o productos semifabricados de fibras (pretejidos/preformados).

13. Composición de resina, caracterizada por que la composición de resina contiene con respecto a su peso total

(a) del 9,0 al 82,5 % en peso al menos de una resina epoxídica aromática, que puede fluir a temperatura ambiente (20 °C) y presión normal (1013 mbar);
(b) del 16,5 al 90,0 % en peso al menos de un poliisocianato aromático, que puede fluir a temperatura ambiente (20 °C) y presión normal (1013 mbar);
(c) del 1,0 al 20,0 % en peso al menos de un poliol; y
(d) del 0,01 al 10,0 % en peso al menos de una composición de catalizador,

en donde la al menos una resina epoxídica con respecto al al menos un poliisocianato se usa en cantidades de modo que la relación en equivalentes molares de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido sea superior a 1,2, más preferentemente ascienda a entre 1,2 y 10, aún más preferentemente a entre 1,25 y 5, aún más preferentemente a entre 1,3 y 4 y lo más preferentemente a entre 1,4 y 2.

14. Composición polimérica curada que puede obtenerse según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 12.

15. Composición polimérica curada según la reivindicación 14, caracterizada por que la composición polimérica es una pieza moldeada, en particular una pieza moldeada reforzada con fibras.