

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 802**

51 Int. Cl.:

C08J 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2010 E 10701644 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2411454**

54 Título: **Prepregs y cuerpos moldeados producidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

24.03.2009 DE 102009001793

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

24.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, FRIEDRICH GEORG;
SPYROU, EMMANOUIL;
GRENDA, WERNER;
DE NARDO, SEBASTIAN y
PLANITZ-PENNO, SIBYLLE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 423 802 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

Prepregs y cuerpos moldeados producidos a partir de los mismos

- 5 La invención se refiere a prepregs (materiales compuestos pre-impregnados) y piezas componentes (cuerpos moldeados) producidas a partir de los mismos, que se pueden obtener mediante el uso de composiciones de poliuretano reactivas en forma de polvo.
- 10 Diferentes procesos de conformación tales como, p. ej., el proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM – siglas en inglés) comprenden la incorporación de las fibras de refuerzo en un molde, el cierre del molde, la incorporación de la formulación de resina reticulable en el molde y la subsiguiente reticulación de la resina, típicamente mediante la aportación de calor.
- 15 Una de las limitaciones de un proceso de este tipo es la colocación relativamente dificultosa de las fibras de refuerzo en el molde. Las capas individuales del tejido de telar o malla deben recortarse y adaptarse a las diferentes geometrías del molde. Esto puede ser tanto laborioso como también complicado, en particular cuando los cuerpos moldeados contengan también granos de espuma u otros granos. En este caso, serían deseables refuerzos de fibras pre-moldeables con una sencilla manipulación y posibilidades de conformación integradas.
- 20 Materiales reforzados con fibras en forma de prepregs se emplean ya en muchas aplicaciones industriales debido a su cómoda manipulación y a la elevada eficacia durante el tratamiento en comparación con la tecnología de apilamiento en húmedo alternativa.
- 25 Los usuarios industriales de este tipo de sistemas exigen, junto a rápidos tiempos del ciclo y estabilidades al almacenamiento elevadas, también a la temperatura ambiente, también una posibilidad de recortar los prepregs, sin que en el caso del recorte automatizado y el apilamiento de las capas individuales de los prepregs, los útiles de corte sean ensuciados con el material de la matriz, a menudo pegajoso.
- 30 Junto a poliésteres, ésteres vinílicos y sistemas epoxi existen una serie de resinas especializadas en el sector de los sistemas de matriz reticulantes. A ellas pertenecen también resinas de poliuretano las cuales, debido a su viscosidad, tolerancia a los deterioros y la resistencia mecánica, se emplean, en particular, para la fabricación de perfiles compuestos a través de procedimientos de pultrusión. Como inconveniente se menciona a menudo la toxicidad de los isocianatos utilizados.
- 35 Materiales compuestos de poliuretano presentan una tenacidad superior también frente a ésteres vinílicos, resinas de poliéster insaturadas (UPE – siglas en alemán) o resinas híbridas de UPE-uretano.
- 40 Los prepregs y los materiales compuestos fabricados a partir de los mismos a base de sistemas epoxi se describen, por ejemplo, en los documentos WO 98/50211, US 4.992.228, US 5.080.857, US 5.427.725, GB 2007676, GB 2182074, EP 309 221, EP 297 674, WO 89/04335, US 5.532.296 y US 4.377.657, US 4.757.120.
- 45 En el documento WO 2006/043019 se describe un procedimiento para la producción de prepregs a base de polvos de resina epoxídica-poliuretano.
- Además, se conocen prepregs a base de termoplastos en forma de polvo en calidad de matriz.
- 50 En el documento US 2004/0231598 se describe un método en el que las partículas son conducidas a través de una cámara de aceleración especial con carga electrostática. Este sistema de aparatos sirve para el revestimiento de sustratos de fibras de vidrio, aramida o carbono para la producción de prepregs a partir de resinas termoplásticas. En calidad de resinas se mencionan polietileno (PE), polipropileno (PP), poliéter-éter-cetona (PEEK), poliétersulfona (PES), polifenilsulfona (PPS), poliimida (PI), poliamida (PA), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PU), poliéster y polímeros fluorados. Los materiales textiles de prepregs termoplásticos producidos a partir de ellos muestran una tenacidad inherente, una buena característica de atenuación viscoelástica, una capacidad de almacenamiento ilimitada, una buena resistencia a los productos químicos y una aptitud para el reciclaje.
- 55 En el documento WO 98/31535 se describe un método para la impregnación de polvo, en el que los cordones de fibras de vidrio o de carbono a impregnar son solicitados con una mezcla de partículas/líquido o bien de partículas/gas en un perfil de velocidades definido. En este caso, los polvos se componen de materiales cerámicos

o bien termoplásticos, entre otros poliuretano termoplástico.

5 En el documento WO 99/64216 se describen preregs y materiales compuestos y un método para su producción en el que se utilizan emulsiones con partículas de polímeros tan pequeñas que se posibilita un revestimiento de las fibras individuales. Los polímeros de las partículas tienen una viscosidad de al menos 5000 centipoise y son termoplastos o polímeros de poliuretano reticulantes.

10 En el documento EP 0590702 se describen impregnaciones de polvo para la producción de preregs, en las que el polvo se compone de una mezcla a base de un termoplasto y de un monómero o bien pre-polímero reactivo.

El documento WO 2005/091715 describe asimismo el uso de termoplastos para la producción de preregs.

15 Michaeli et al. describe el desarrollo de una tecnología de polvo para un proceso de pultrusión con poliuretanos termoplásticos, denominados TPU, en *Coatings & Composite Materials*, N° 19, págs. 37-39, 1997.

Además en el artículo, *Processing and properties of thermoplastic polyurethane prepreg*. (Ma, C.C.M.; Chiang, C.L. Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (1991), 49ª, 2065-9) se dan a conocer preregs de poliuretano termoplástico (TPU) a base de sistemas de TPU con contenido en disolventes y agua.

20 Se conocen preregs con una matriz a base de poliuretanos de 2 componentes (2-K-PUR).

25 La categoría de los 2-K-PUR comprende, esencialmente, los mismos sistemas reactivos clásicos de poliuretano-resina. En principio, se trata de un sistema a base de dos componentes separados. Mientras que la parte determinante de uno de los componentes es siempre un poliisocianato, dicha parte es, en el caso de los segundos polioles o bien de desarrollos más recientes, también mezclas de amino- o amina-poliol. Ambas partes son mezcladas entre sí poco antes del tratamiento. Después tiene lugar el endurecimiento químico mediante poliadición bajo la formación de una red a base de poliuretano o bien poliurea.

30 Sistemas de 2 componentes tienen, después de la mezcladura de las dos partes, un tiempo de tratamiento limitado (duración, vida útil), dado que la reacción que comienza conduce al aumento paulatino de la viscosidad y, finalmente, a la gelificación del sistema. Numerosos factores influyentes determinan en este caso el tiempo eficaz para su aptitud para el tratamiento: reactividad de los participantes en la reacción, catálisis, concentración, solubilidad, contenido en humedad, relación NCO/OH y temperatura del entorno son los más importantes [Lackharze, Stoye/Freitag, Hauser-Verlag 1996, páginas 210/212].

35 El inconveniente de los preregs a base de sistemas de 2-K-PUR de este tipo es que sólo se dispone de un breve tiempo para el tratamiento del prereg para formar un material compuesto. Por lo tanto, preregs de este tipo ya no son estables al almacenamiento a lo largo de varias horas, no digamos a lo largo de días.

40 En lo que sigue se proporciona una descripción de los preregs o bien materiales compuestos de poliuretano a base de sistemas de 2-K-PUR.

45 En el artículo de K. Recker se informa sobre el desarrollo de un sistema de poliuretano de 2-K para el proceso de esterillas de resina teniendo particularmente en cuenta las propiedades de tratamiento para componentes SMC (Baypreg – un nuevo material de POLIURETANO para el proceso de esterillas de resina, Recker, Klaus, *Kunststoffe-Plastics* 8, 1981).

50 El documento WO 2005/049301 da a conocer un sistema de 2-K-PUR catalíticamente activado, en donde el componente poliisocianato y el polioliol se mezclan y se elaboran mediante pultrusión para formar un material compuesto.

55 En el documento WO 2005/106155 se dan a conocer materiales compuestos reforzados con fibras para la industria de la construcción, los cuales se preparan mediante la tecnología de inyección de fibras largas (LFI – siglas en inglés) con sistemas de poliuretano de 2-K.

En el documento JP 2004196851 se describen materiales compuestos que se preparan a partir de fibras de carbono y fibras orgánicas tales como, p. ej., cáñamo, utilizando una matriz a base de 2-K-PUR a base de metilendifenil-diisocianato (MDI) polímero y compuestos con contenido en grupos OH especiales.

5 El documento EP 1 319 503 describe materiales compuestos de poliuretano, utilizando capas de cubrición de poliuretano especiales para un estratificado de fibras impregnado con una resina de 2K-PUR que reviste a una capa de núcleo (p. ej. papel nido de abeja). La resina de 2K-PUR se compone, p. ej., de MDI y una mezcla a base de propiltriéoles y dioles de copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. En el documento WO 2003/101719 se describen materiales compuestos basados en poliuretano y los métodos para su preparación. Se trata de resinas de poliuretano de 2-K con viscosidades definidas y tiempos de gelificación determinados.

10 Sistemas de 2-K-PUR se tratan asimismo en: "Fiber reinforced polyurethane composites: shock tolerant components with particular emphasis on armor plating" (Ratcliffe, Colin P.; Crane, Roger M.; Santiago, Armando L., AMD (1995), 211 (Innovative Processing and Characterization of Composite Materials), 29-37) y en Fiber-reinforced polyurethane composites. I. Process feasibility and morphology. (Ma, Chen Chi M.; Chen, Chin Hsing. International SAMPE Symposium and Exhibition (1992), 37 (Mater, Work. You 21st Century), 1062-74).

15 No teniendo en cuenta la distinta base de aglutinante, los barnices que endurecen por humedad corresponden, tanto en su composición como también en sus propiedades, ampliamente a sistemas de 2K análogos. En principio, se utilizan los mismos disolventes, pigmentos, materiales de carga y coadyuvantes. A diferencia de barnices de 2K, estos sistemas antes de su aplicación y por motivos de estabilidad, no toleran ningún tipo de humedad.

20 Se conocen también sistemas de secado físico a base de elastómeros de PUR no reactivos. En este caso, se trata de uretanos de elevado peso molecular, lineales y termoplásticos a base de dioles y diisocianatos, preferiblemente MDI, TDI, HDI e IPDI. Sistemas termoplásticos de este tipo presentan, por norma general, viscosidades muy elevadas y, con ello, también temperaturas de tratamiento muy elevadas. Esto dificulta de manera determinante su empleo para prepregs.

25 En el caso de la producción de prepregs con asociaciones de fibras, el empleo de polvos en el caso de sistemas reactivos es más bien inusual y, hasta la fecha, se limita a unos pocos sectores de aplicación. El procedimiento más habitual de disponer un polvo sobre la superficie de una fibra es el procedimiento en lecho fluido (fluidized bed impregnation – impregnación en lecho fluido). Mediante un flujo dirigido de forma ascendente, las partículas de polvo se disponen en un estado en el que presentan propiedades similares a los fluidos. Este procedimiento se aplica en el documento EP 590 702. En tal caso, los cordones de haces de fibras individuales se destrenzan y se revisten con el polvo en el lecho fluido. En tal caso, el polvo se compone de una mezcla a base de un polvo reactivo y termoplástico con el fin de optimizar así las propiedades de la matriz. "Rovings" (haces de fibras) individuales se reúnen finalmente y varias capas se comprimen a una presión de 16 bar durante aproximadamente 30 minutos. Las temperaturas varían entre 250 y 350°C. No obstante, a menudo se produce durante el procedimiento en lecho fluido un revestimiento irregular, en particular cuando los cordones no son separados.

35 A este respecto, en el documento US 20040231598 se propone un método que funciona de manera similar al procedimiento en lecho fluido. En tal caso, una corriente de aire transporta las partículas hacia el sustrato y mediante una estructura especial tiene lugar una deposición uniforme del polvo.

40 Otro procedimiento lo describe el documento US 20050215148. En él, con el dispositivo recién mencionado, se alcanzan distribuciones uniformes del polvo sobre la fibra. El tamaño de partículas asciende en este caso a 1 hasta 2000 µm. El revestimiento se realiza en varios ensayos desde una o desde dos caras. Mediante la aplicación uniforme del polvo se genera, junto a un prensado subsiguiente de los prepregs, estratificados sin inclusiones de aire.

45 Otra solicitud, WO 2006/043019 describe la aplicación de resinas terminadas en epoxi y amino en forma de polvo. En este caso, los polvos se mezclan y se añaden a las fibras. A continuación se sinterizan las partículas. El tamaño de partícula oscila entre 1 y 3000 µm, pero preferiblemente entre 1 y 150 µm

50 Esta limitación del tamaño de partícula a un diámetro más bien pequeño se aconseja también en un estudio de la Universidad Estatal de Michigan. En este caso, la teoría es que partículas con diámetros pequeños pueden penetrar más bien en cavidades entre filamentos individuales que las partículas con diámetros mayores (S. Padaki, L. T. Drzal: a simulation study on the effects of particle size on the consolidation of polymer powder impregnated tapes, Department of Chemical Engineering, Universidad Estatal de Michigan, Composites: Parte A (1999), págs.. 325-337).

55 Junto a la técnica de prepregs se emplean también en otros procedimientos clásicos sistemas de polvo reactivos, así, por ejemplo, en la técnica de enrollamiento [M.N. Ghasemi Nejhad, K.M. Ikeda: Design, manufacture and characterization of composites using on-line recycled thermoplastic powder impregnation of fibres and in-situ

- 5 filament winding, Department of Mechanical Engineering, Universidad de Hawaii en Manoa, Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol 11, págs. 533-572, noviembre 1998] o en el procedimiento de pultrusión. Para el procedimiento de pultrusión se revisten con el polvo, por ejemplo, cuerdas de fibras (estopas preimpregnadas) y primeramente se enrollan en forma de las denominadas estopas preimpregnadas y se almacenan. Una posibilidad para la producción se describe en el artículo del Journal SAMPE [R.E. Allred, S.P. Wesson, D.A. Babow: powder impregnation studies for high temperature towpregs, Adherent Technologies, SAMPE Journal, Vol. 40, N° 6, págs. 40-48, noviembre/diciembre 2004]. En otra investigación, estopas preimpregnadas de este tipo fueron comprimidas juntas mediante el proceso de pultrusión y fueron endurecidas para formar componentes de materiales [N.C. Parasnis, K. Ramani, H.M. Borgaonkar: Ribbonizing of electrostatic powder spray impregnated thermoplastic tows by pultrusion, School of Mechanical Engineering, Purdue University, composites, Parte A, Applied science and manufacturing, Vol 27, págs. 567-574, 1996]. A pesar de que la producción de estopas preimpregnadas y el subsiguiente prensado en el procedimiento de pultrusión ya se llevó a cabo con sistemas duroplásticos, en el caso de este procedimiento se emplearon hasta ahora en su mayor parte sólo sistemas termoplásticos.
- 10 El documento WO 2010/007292 se refiere al uso de un promotor de la adherencia encapsulado.
- 15 El documento WO 2009/156282 describe composiciones de poliuretano altamente reactivas y con contenido en grupos uretdiona que endurecen a bajas temperaturas.
- 20 El documento WO2008/130484 describe materiales compuestos pre-impregnados (prepregs) que se emplean para la producción de piezas de material compuesto.
- 25 El documento 2008/138855 describe una composición con contenido en poliuretano.
- El documento WO 2007/110617 da a conocer una membrana no fibrosa con un material en partículas reforzante, el cual se trata de poliuretano.
- 30 El documento 2008/127556 describe materiales compuestos pre-impregnados (prepregs) que se emplean para la producción de piezas de material compuesto de alto rendimiento.
- El documento WO 2007/010573 da a conocer materiales compuestos con contenido en poliuretano que comprenden prepregs.
- 35 El documento WO 2006/084523 da a conocer dispersiones que pueden contener poliuretano, así como materiales, entre otros, fibras, que pueden ser tratados con dispersiones de este tipo.
- El documento US 6.077.901 describe una dispersión con contenido en poliuretano y su uso para el tratamiento de planchas de acero.
- 40 El documento DE 19810312 describe un procedimiento de colada por inyección de dos componentes con poliamida 6 reforzada con fibras de vidrio y poliuretano termoplástico modificado.
- 45 El documento WO 91/15538 da a conocer el tratamiento de materiales prepreg que comprenden fibras con un revestimiento polímero en forma de una pasta o de una película que puede comprender poliuretano.
- 50 La misión era encontrar un sistema de prepreg basado en poliuretano a manipular sin problemas, es decir, no tóxico, que no presentara ni las elevadas viscosidades de los sistemas de poliuretano termoplásticos y, con ello, el difícil empapamiento a fondo de las fibras o del tejido ni los cortos tiempos de tratamiento de sistemas de poliuretano de 2-K. Otra misión de esta invención era, por lo tanto, encontrar prepregs con un material de la matriz de poliuretano que pudieran producirse con un procedimiento sencillo, debiendo fijarse la atención principal a la manipulación y a la capacidad de almacenamiento de los prepregs.
- 55 Para los prepregs de acuerdo con la invención es ventajoso que la viscosidad de los materiales de la matriz no reticulados sea lo suficientemente baja como para garantizar durante la producción del componente de material compuesto una humectación del soporte en forma de fibras, pudiendo ser también ventajosa una tixotropía con el fin de poder evitar un derrame de la resina en segmentos verticales del componente. Mediante la elección de materiales de partida adecuados para la producción de los materiales de matriz puede

garantizarse un tiempo de tratamiento lo suficientemente prolongado (dependiendo de la aplicación respectiva en la preparación de los materiales compuestos) entre la fusión del material de la matriz que no ha reaccionado y la compleción de la reacción.

- 5 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que con composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas se pueden producir prepregs estables al almacenamiento, pero aún reactivos y, por consiguiente, basados en poliuretano, reticulables en la producción del componente de material compuesto, que puedan emplearse para la preparación de materiales compuestos eficaces para las más diversas aplicaciones en el sector de la industria de la construcción, del automóvil, aeronáutica y astronáutica, la técnica energética (instalaciones de energía eólica) y en la construcción de botes y barcos. Las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas, contenidas de acuerdo con la invención, no son contaminantes, son económicas, presentan buenas propiedades mecánicas, se pueden elaborar fácilmente y se distinguen, después del endurecimiento, por una buena resistencia a los agentes atmosféricos al igual que por una relación equilibrada entre dureza y flexibilidad.
- 10
- 15 Objeto de la invención son prepregs conforme a la reivindicación 1.

Los prepregs de acuerdo con la invención presentan una muy elevada estabilidad al almacenamiento a la temperatura ambiente tan pronto como el material de la matriz presente una Tg de al menos 40°C. Esta estabilidad asciende, en función de la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva contenida, a al menos algunos días a la temperatura ambiente, pero, por norma general, los prepregs son estables al almacenamiento durante varias semanas a 40°C y por debajo.

20

Los prepregs, después de la aplicación y fijación, preferiblemente mediante tratamiento térmico, de preferencia mediante sinterización de la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva pero sin reticular, no son pegajosos y, por lo tanto, se pueden manipular muy bien y se pueden continuar elaborando. Las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas empleadas de acuerdo con la invención presentan, según ello, una muy buena adherencia y distribución sobre el soporte en forma de fibras.

25

Durante el tratamiento ulterior de los prepregs para formar composites (materiales compuestos), p. ej. mediante prensado a temperaturas elevadas, tiene lugar una muy buena impregnación del soporte en forma de fibras, condicionado porque las composiciones de poliuretano reactivas poco viscosas y, con ello, líquidas humectan muy bien a las fibras del soporte antes de la reacción de reticulación, antes de que debido a la reacción de reticulación de la composición de poliuretano reactiva a temperaturas elevadas se manifieste una gelificación o bien endurezca a fondo la matriz de poliuretano completa.

30

En función de la composición de la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva utilizada y, eventualmente, de catalizadores añadidos, pueden variarse dentro de amplios límites tanto la velocidad de la reacción de reticulación durante la producción de los componentes de material compuesto como también las propiedades de la matriz.

35

Como material de la matriz se define, en el marco de la invención, la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva empleada para la producción de los prepregs, y en el caso de la descripción de los prepregs, la composición de poliuretano todavía reactiva fijada sobre o bien adherida a las fibras. La matriz se define como los materiales de la matriz reticulados en el material compuesto a base de las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas.

40

45 Soporte

El soporte en forma de fibras en la presente invención se compone de un material en forma de fibras (también denominado a menudo fibras de refuerzo). En general, es adecuado todo material del que se compongan las fibras, pero se prefiere material en forma de fibras de vidrio, carbono, materiales sintéticos tales como, p. ej., poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales o materiales fibrosos minerales tales como fibras de basalto o fibras cerámicas (fibras oxídicas a base de óxidos de aluminio y/u óxidos de silicio). También pueden utilizarse mezclas de tipos de fibras tales como, p. ej., combinaciones de tejidos de telar a base de fibras de aramida y de vidrio o fibras de carbono y de vidrio. Asimismo, se pueden producir materiales compuestos híbridos con prepregs a base de diferentes soportes en forma de fibras.

50

Los tipos de fibras más frecuentemente utilizados son las fibras de vidrio, principalmente debido a su coste relativamente bajo. En principio, en este caso son adecuados todos los tipos de fibras de refuerzo basadas en vidrio (fibras de vidrio E, vidrio S, vidrio R, vidrio M, vidrio C, vidrio ECR, vidrio D, vidrio AR o de vidrio huecas).

55

Las fibras de carbono pasan a emplearse, por lo general, en materiales compuestos de alto rendimiento en donde también la densidad, más baja en relación con las fibras de vidrio, con una resistencia mecánica simultáneamente elevada es un factor importante. Las fibras de carbono son fibras producidas industrialmente a partir de materiales de partida con contenido en carbono que son transformadas mediante pirolisis en carbono dispuesto a modo de grafito. Se diferencian tipos isótropos y anisótropos: las fibras isótropas poseen sólo resistencias mecánicas bajas y una menor importancia técnica, las fibras anisótropas muestran elevadas resistencias mecánicas y rigideces con un escaso alargamiento a la rotura simultáneo.

Como fibras naturales se designan en este caso todas las fibras textiles y materiales fibrosos que se obtengan a partir de un material vegetal y animal (p. ej. fibras de madera, celulosa, algodón, cáñamo, yute, lino, sisal, bambú).

Las fibras de aramida presentan, al igual que las fibras de carbono, un coeficiente de dilatación térmica negativo, es decir, se acortan en el caso de calentamiento. Su resistencia mecánica específica y su módulo de elasticidad es claramente inferior al de las fibras de carbono. En unión con el coeficiente de dilatación positiva de la resina de matriz se pueden producir componentes con una elevada medida justa. Frente a materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono, la resistencia a la compresión de materiales compuestos de fibras de aramida es claramente menor. Marcas conocidas de fibras de aramida son Nomex® y Kevlar® de DuPont, o Teijinconex®, Twaron® y Technora® de Teijin. Particularmente adecuados y preferidos son soportes a base de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas.

En el caso del material en forma de fibras se trata de una estructura plana textil. Son adecuadas estructuras planas textiles a base de material de velo, al igual que el así denominado género de malla tal como tejido de punto y tejido tricotado, pero también madejas no en forma de malla tales como tejido de telar, malla o trenzados. Además, se diferencia entre materiales de fibras largas y de fibras cortas en calidad de soporte. Asimismo adecuados de acuerdo con la invención son haces de fibras e hilos. Todos los materiales mencionados son adecuados en el marco de la invención como soporte en forma de fibras.

Una panorámica sobre fibras de refuerzo la contiene "Composites Technologien, Paolo Ermanni (Versión 4), Script zur Vorlesung ETH Zürich, agosto 2007, Capítulo 7.

Material de la matriz

Composiciones de poliuretano adecuadas se componen, de acuerdo con la invención, de mezclas a base de un polímero b) (aglutinante) que presenta grupos funcionales – reactivos frente a grupos NCO, designado también como resina, y di- o poli-isocianatos temporalmente desactivados, es decir, bloqueados internamente y/o bloqueados con agentes de bloqueo, también designados como endurecedor a) (componente).

Como grupos funcionales de los polímeros b) (aglutinantes) son adecuados grupos hidroxilo, grupos amino y grupos tiol que reaccionan con los grupos isocianato libres bajo adición y, por consiguiente, reticular la composición de poliuretano y la endurecen. Los componentes aglutinantes deben tener un carácter de resina sólida (temperatura de transición vítrea mayor que la temperatura ambiente). En calidad de aglutinantes entran en consideración poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos con un índice OH de 20 a 500 mg de KOH/gramo y una masa molar media de 250 a 6000 g/mol. Se prefieren particularmente poliésteres o poliacrilatos con contenido en grupos hidroxilo con un índice OH de 20 a 150 mg de KOH/gramo y un peso molecular medio de 500 a 6000 g/mol. Naturalmente, también pueden emplearse mezclas de polímeros de este tipo. La cantidad de polímeros b) que presentan grupos funcionales se elige de manera que por cada grupo funcional del componente b) correspondan 0,3 a 0,7 grupos uretdiona del componente a).

En calidad de componente endurecedor a) entran en consideración di- y poli-isocianatos bloqueados con agentes de bloqueo o bloqueados internamente (uretdiona).

Los di- y poi-isocianatos empleados de acuerdo con la invención pueden consistir en di- y/o poli-isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o (ciclo)alifáticos arbitrarios.

En calidad de di- o poli-isocianatos aromáticos son adecuados, en principio, todos los compuestos aromáticos conocidos. Particularmente adecuados son 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, tolidindiisocianato, 2,6-toluidendiisocianato, 2,4-toluidendiisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI), 4,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas a base de difenilmetanodiisocianatos monómeros (MDI) y

difenilmetanodiisocianatos oligómeros (MDI polímero), xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato y triisocianatotolueno.

5 Di- o poli-isocianatos alifáticos adecuados poseen ventajosamente 3 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, en el radical alquileo lineal o ramificado, y diisocianatos cicloalifáticos o (ciclo)alifáticos adecuados poseen ventajosamente 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 15 átomos de carbono en el radical cicloalquileo. Por diisocianatos (ciclo)alifáticos, el experto en la materia entiende grupos NCO
10 suficientemente ligados al mismo tiempo de forma cíclica y alifática tal como es el caso de diisocianato de isoforona. Frente a ello, por diisocianatos cicloalifáticos se entienden aquellos que sólo presentan grupos NCO ligados directamente en el anillo cicloalifático, p. ej. H₁₂MDI. Ejemplos son diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de etilciclohexano, diisocianato de propilciclohexano, diisocianato de metildietilciclohexano, diisocianato de propano, diisocianato de butano, diisocianato de pentano, diisocianato de hexano, diisocianato de heptano, diisocianato de octano, diisocianato de nonano, triisocianato de nonano tal como
15 diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN), di- y tri-isocianato de decano, di- y tri-isocianato de undecano, di- y tri-isocianato de dodecano.

Se prefieren diisocianato de isoforona (IPDI), hexametilendiisocianato (HDI), dicitlohexilmetanodiisocianato (H₁₂MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato/2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), norbornanodiisocianato (NBDI). De manera muy particularmente preferida se emplean IPDI, HDI, TMDI y H₁₂MDI, pudiendo emplearse también los isocianuratos.

Asimismo adecuados son 4-metil-ciclohexan-1,3-diisocianato, 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexil-isocianato, 2-isocianatopropilciclohexil-isocianato, 2,4'-metilendibis(ciclohexil)diisocianato, 1,4-diisocianato-4-metil-pentano.

25 Naturalmente, pueden emplearse también mezclas de los di- y poli-isocianatos.

Además, se utilizan preferiblemente oligo- o poli-isocianatos que se pueden preparar a partir de los di- o poli-isocianatos mencionados o sus mezclas mediante enlace por medio de estructuras de uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadizintriona o iminooxadiazindiona. Particularmente adecuados son isocianuratos, en particular a base de IPDI y HDI.

Los poliisocianatos utilizados de acuerdo con la invención están bloqueados. Entran en consideración para ello agentes de bloqueo externos tales como, p. ej., éster etílico del ácido acetoacético, diisopropilamina, metiletilcetoxima, éster dietílico del ácido malónico, ε-caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol o bien fenoles sustituidos y 3,5-dimetilpirazol. Los componentes endurecedores preferentemente utilizados son aductos de IPDI que contienen agrupaciones de isocianurato y estructuras de isocianato bloqueadas con ε-caprolactama.

40 También es posible un bloqueo externo, y éste se utiliza de manera preferida. El bloqueo interno tiene lugar a través de una formación dímera a través de estructuras de uretdiona que, a temperatura elevada, se vuelven a disociar en las estructuras isocianato originalmente presentes y, con ello, ponen en marcha la reticulación con el aglutinante.

45 Opcionalmente, las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas pueden contener catalizadores adicionales. En este caso se trata de catalizadores metalo-orgánicos tales como, p. ej., dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, o bien aminas terciarias tales como, p. ej., 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, en cantidades de 0,001-1% en peso.

50 Para la preparación de las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas pueden añadirse los aditivos habituales en la tecnología de polvos tales como agentes de igualación, p. ej. polisiliconas o acrilatos, agentes fotoprotectores, p. ej. aminas estéricamente impedidas u otros coadyuvantes tal como se describieron, p. ej., en el documento EP 669 353, en una cantidad total de 0,05 a 5% en peso. Materiales de carga y pigmentos tales como, p. ej., dióxido de titanio, pueden añadirse a la composición total en una cantidad de hasta 30% en peso.

55 Reactivo significa en el marco de esta invención que las composiciones de poliuretano empleadas de acuerdo con la invención endurecen a temperaturas a partir de 160°C y, a saber, en función del tipo de soporte.

Las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas empleadas de acuerdo con la invención se

endurecen en condiciones normales, p. ej. con catálisis con DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de aprox. 180°C. El tiempo para el endurecimiento de la composición de poliuretano empleada de acuerdo con la invención se encuentra, por norma general, dentro de los 5 a 60 minutos.

5 Objeto de la presente invención son prepregs con un material de la matriz a base de una composición de poliuretano con contenido en grupos uretdiona en forma de polvo reactiva, que contiene esencialmente

a) al menos un endurecedor con contenido en grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición a base de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos con contenido en grupos uretdiona y compuestos con contenido en grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 125°C en forma líquida y presentando un contenido en NCO libre menor que 5% en peso y un contenido en uretdiona de 3-25% en peso,

b) al menos un polímero con contenido en grupos hidroxilo que se presenta por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 125°C en forma líquida y presenta un índice OH entre 20 y 200 mg de KOH/gramo,

c) eventualmente, al menos un catalizador,

d) eventualmente coadyuvantes y aditivos conocidos de la química del poliuretano,

de modo que los dos componentes a) y b) se presentan en la relación de que por cada grupo hidroxilo del componente b) corresponden 0,3 a 0,7 grupos uretdiona del componente a), preferiblemente 0,45 a 0,55. Esto último corresponde a una relación de NCO/OH de 0,9 hasta 1,1 a 1.

Poliisocianatos con contenido en grupos uretdiona son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.476.054, US 4.912.210, US 4.929.724, así como EP 417 603. Una panorámica más completa sobre procedimientos industrialmente relevantes para la dimerización de isocianatos para formar uretdiona la proporciona J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. En general, la reacción de isocianatos para formar uretdionas tiene lugar en presencia de catalizadores de dimerización solubles tales como, p. ej., dialquilaminopiridinas, trialquilfosfinas, triamidas del ácido fosforoso o imidazoles. La reacción – llevada a cabo opcionalmente en disolventes, pero preferiblemente en ausencia de disolventes – se detiene al alcanzar una conversión deseada mediante la adición de venenos de catalizadores. Isocianato monómero en exceso es separado a continuación mediante evaporación de corto recorrido. Si el catalizador es lo suficientemente volátil, la mezcla de reacción puede ser liberada del catalizador en el transcurso de la separación de monómeros. En este caso, se puede renunciar a la adición de venenos de catalizadores. Básicamente, para la preparación de poliisocianatos con contenido en grupos uretdiona es adecuada una amplia gama de isocianatos. Pueden utilizarse los di- y poliisocianatos arriba mencionados. Se prefieren, sin embargo, di- y poli-isocianatos a base de di- y/o poli-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o (ciclo)alifáticos arbitrarios. De acuerdo con la invención, se utilizan diisocianato de isoforona (IPDI), hexametilendiisocianato (HDI), dicalohexilmetanodiisocianato (H₁₂MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato/ 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), norbornanodiisocianato (NBDI). De manera muy particularmente preferida se emplean IPDI, HDI, TMDI y H₁₂MDI, pudiendo emplearse también los isocianuratos.

De manera muy particularmente preferida, para el material de la matriz se utiliza IPDI y HDI.

La reacción de estos poliisocianatos con contenido en grupos uretdiona para formar endurecedores a) con contenido en grupos uretdiona incluye la reacción de los grupos NCO libres con monómeros o polímeros con contenido en grupos hidroxilo tales como, p. ej., poliésteres, politioéteres, poliéteres, policaprolactamas, poliepóxidos, poliéster-amidas, poliuretanos o di-, tri- y/o tetra-alcoholes de bajo peso molecular en calidad de prolongadores de la cadena y, eventualmente, monoaminas y/o monoalcoholes en calidad de interruptores de la cadena y ya fue descrita con frecuencia (documentos EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 o EP 803 524). Endurecedores a) preferidos que presentan grupos uretdiona tienen un contenido en NCO libre menor que 5% en peso y un contenido en grupos uretdiona de 3 a 25% en peso, preferiblemente de 6 a 18% en peso (calculado como C₂N₂O₂, peso molecular 84). Se prefieren poliésteres y dialcoholes monómeros. Aparte de los grupos uretdiona, los endurecedores pueden presentar también estructuras isocianurato, biuret, alofanato, uretano y/o urea.

En el caso de los polímeros b) con contenido en grupos hidroxilo se emplean preferiblemente poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliuretanos y/o policarbonatos con un índice OH de 20 - 200 mg de KOH/gramo. Se prefieren particularmente poliésteres con un índice OH de 30 - 150, un peso molecular medio de 500 - 6000 g/mol que se presentan por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 125°C en forma líquida. Aglutinantes de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos EP 669 354 y EP 254 152. Naturalmente, también pueden

emplearse mezclas de polímeros de este tipo. La cantidad de los polímeros b) con contenido en grupos hidroxilo se elige de modo que por cada grupo hidroxilo del componente b) correspondan 0,3 a 0,7 grupos uretdiona del componente a), preferiblemente 0,45 a 0,55.

5 Opcionalmente, en composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas pueden estar contenidos catalizadores c) adicionales. En este caso se trata de catalizadores metalo-orgánicos tales como, p. ej., dilaurato de dibutilestaño, octoato de zinc, neodecanoato de bismuto o bien aminas terciarias tales como, p. ej., 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, en cantidades de 0,001-1% en peso.

10 Para la preparación de las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas pueden añadirse los aditivos d) habituales en la tecnología de barniz en polvo tales como agentes de igualación, p. ej. polisiliconas o acrilatos, agentes fotoprotectores, p. ej. aminas estéricamente impedidas, u otros coadyuvantes tal como se describieron, p. ej., en el documento EP 669 353, en una cantidad total de 0,05 a 5% en peso. Pueden añadirse materiales de carga y pigmentos tales como, p. ej., dióxido de titanio en una cantidad de hasta 30% en peso de la composición total.

15 Las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas empleadas de acuerdo con la invención se endurecen en condiciones normales, p. ej. con catálisis con DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de aprox. 180°C.

20 Las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas empleadas de acuerdo con la invención ofrecen una muy buena igualación y, con ello, una buena capacidad de impregnación y, en estado endurecido, una extraordinaria resistencia a los productos químicos. En el caso de utilizar reticulantes alifáticos (p. ej. IPDI o H₁₂MDI) se alcanza adicionalmente además una buena resistencia a los agentes atmosféricos.

25 Las composiciones de poliuretano en forma de polvo reactivas utilizadas como material de la matriz de acuerdo con la invención se presentan a la temperatura ambiente en forma de polvo, sólida y no pegajosa. Esencialmente se componen de una mezcla a base de una resina reactiva y un endurecedor. Esta mezcla tiene una Tg de al menos 40°C y, por norma general, reacciona sólo por encima de 160°C para formar un poliuretano reticulado y, por consiguiente, forma la matriz del material compuesto. Esto significa que los prepregs de acuerdo con la invención están constituidos después de su preparación a base del soporte y de la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva aplicada como material de la matriz que se presenta en forma no reticulada pero reactiva. Por lo tanto, los prepregs son estables al almacenamiento, por norma general a lo largo de varios días e incluso semanas y, por consiguiente, pueden continuar elaborándose en cada instante para formar materiales compuestos. Esta es la diferencia esencial con respecto a los 2-componentes ya arriba descritos que son reactivos y no estables al almacenamiento, dado que éstos, después de la aplicación, reaccionan inmediatamente para formar poliuretanos y se reticulan.

30 La homogeneización de todos los componentes para la preparación de la composición de poliuretano para la producción de los prepregs puede tener lugar en grupos adecuados tales como, p. ej., calderas con agitador caldeables, amasadoras o también extrusoras, no debiendo rebasarse límites superiores de temperatura de 120 a 130°C. La mezcladura de los componentes individuales tiene lugar preferiblemente en una extrusora a temperaturas que ciertamente se encuentran por encima de los intervalos de fusión de los distintos componentes, pero por debajo de la temperatura a la que se inicia la reacción de reticulación. Las masas consolidadas resultantes se muelen y pueden separarse, p. ej. mediante tamizado, en diferentes fracciones (p. ej. diámetro de las partículas < 63 µm, 63-100 µm, > 100 µm).

35 Objeto de la invención es también el uso de la composición de poliuretano B) en forma de polvo reactiva de acuerdo con la invención para la producción de prepregs, en particular con soportes en forma de fibra (refuerzos de fibra) a base de fibras de vidrio, carbono o aramida y los materiales compuestos producidos a partir de las mismas.

40 La producción de los prepregs puede tener lugar, en principio, según procedimientos arbitrarios, preferiblemente mediante impregnación de polvo. De manera adecuada, la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva es aplicada sobre el soporte mediante un proceso de dispersión. Son posibles también procedimientos de sinterización en lecho fluido, pultrusión o procedimientos de pulverización.

45 En el caso de la impregnación de polvo, el material de la matriz – normalmente polímero termoplástico – se

5 presenta en forma de polvo. Con el fin de posibilitar recorridos de flujo lo más cortos posibles de la masa fundida muy viscosa de sistemas de matriz termoplásticos para la humectación y el revestimiento de las fibras, es habitual de acuerdo con el estado conocido de la técnica que en el procedimiento en lecho fluido el polvo de termoplasto sea dispersado en el aire circulante y el hilo de filamento sea extendido en la corriente de aire. Con ello, las partículas de polvo individuales pueden ser llevadas para formar las fibras individuales. Mediante carga electrostática del polvo puede mejorarse adicionalmente la adherencia del polvo. Después de recorrer el lecho fluido, el hilo de filamento es conducido con el polvo ligeramente adherido a través de un tramo de caldeo en el que se funde el polvo de polímero de la matriz. A continuación, una etapa de consolidación en la producción de los componentes de material compuesto debe completar la humectación de los filamentos.

10 En el uso de acuerdo con la invención de la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva de acuerdo con la invención no son absolutamente necesarios procedimientos de este tipo para acortar el recorrido de flujo, dado que la masa fundida de los prepolímeros (masa fundida de braniz en polvo no reticulada) posee una viscosidad baja adecuada como para posibilitar una humectación de las fibras, lo cual representa una ventaja considerable de los preregs de acuerdo con la invención con respecto al estado conocido de la técnica.

20 El polvo (en conjunto o una fracción) se aplica preferiblemente a través de procesos de dispersión sobre el soporte en forma de fibras, p. ej. en bandas de malla/tejido de telar de fibras de vidrio, carbono o aramida y, a continuación, se fija. Para evitar pérdidas de polvo, el soporte en forma de fibra cargado con polvo es calentado directamente después del proceso de dispersión en un tramo de caldeo (p. ej. con rayos IR), de modo que tiene lugar una sinterización de las partículas, no debiendo rebasarse temperaturas de 80 a 100°C con el fin de impedir una reacción del material de la matriz reactivo. Estos preregs pueden combinarse, y recortarse, en función de la demanda, en diferentes formas.

25 Objeto de la invención es un procedimiento para la producción de preregs mediante aplicación, preferiblemente mediante procesos de dispersión del componente B) sobre el componente A), eventualmente fijación de B) preferiblemente mediante la acción de calor, de manera particularmente preferida mediante sinterización.

30 Para la consolidación de las capas de prereg para formar un único material compuesto (pieza componente) y para la reticulación del material de la matriz de acuerdo con la invención a la matriz, los preregs se recortan, eventualmente se cosen o se fijan de otro modo y en un molde adecuado se comprimen bajo presión y eventualmente aplicación de vacío. En el marco de esta invención, este proceso de la producción de los materiales compuestos tiene lugar a partir de los preregs de acuerdo con la invención en función del tiempo de endurecimiento a temperaturas por encima de aproximadamente 160°C.

35 Objeto de la invención es también el uso de los preregs constituidos esencialmente por

A) al menos un soporte en forma de fibra

y

B) al menos una composición de poliuretano en forma de polvo reactiva como material de la matriz

40 para la producción de materiales compuestos en la construcción de botes y barcos, en la técnica aeronáutica y astronáutica, en la construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferiblemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica e industria electrónica, instalaciones de generación de energía, p. ej. para paletas de rotor en el caso de instalaciones de energía eólica.

45 Objeto de la invención son también los componentes de material compuesto producidos a partir de los preregs de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 14.

50 Objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de componentes de material compuesto, en el que se prepara un prereg constituido por

A) al menos un soporte en forma de fibra

y

B) al menos una composición de poliuretano en forma de polvo reactiva, preferiblemente una composición de poliuretano con contenido en grupos uretdiona, en calidad de material de la matriz;

55 a temperaturas por encima de 160°C, preferiblemente 180°C, eventualmente bajo la aplicación de presión y/o vacío.

Seguidamente se explica la invención mediante Ejemplos.

Ejemplos

Representación del dispositivo de dispersión de laboratorio utilizado (Villars Minocoater 200) Figura 1

5

Malla/tejido de telar de fibras de vidrio utilizado:

En los Ejemplos se utilizaron las siguientes mallas/tejidos de telar de fibras de vidrio designados en lo que sigue con tipo I y tipo II.

10 En el caso del tipo I se trata de un tejido de telar de lienzo de fibras de vidrio E 281 L N° de Art. 3103 de la razón social "Schlösser & Cramer". El tejido de telar tiene un peso por unidad de superficie de 280 g/m². En el caso del tipo II GBX 600 N° de Art. 1023 se trata de una malla biaxial de fibras de vidrio E cosida (-45/+45) de la razón social "Schlösser & Cramer". Por ellas se han de entender dos capas de haces de fibras que están dispuestas una sobre otra y desplazadas entre sí en un ángulo de 90 grados. Esta estructura se mantiene junta por otras fibras las cuales, no obstante, no se componen de vidrio. La superficie de las fibras de vidrio está equipada con una sustancia encoladora estándar que está modificada con aminosilano. La malla tiene un peso por unidad de superficie de 600 g/m²

15

Mediciones DSC

20

Las investigaciones DSC (determinaciones de la temperatura de transición vítrea y mediciones de la entalpía de la reacción) se llevaron a cabo con un aparato Mettler Toledo DSC 821e según la norma DIN 53765.

Composición de poliuretano en forma de polvo reactiva

25

Se utilizó una composición de poliuretano en forma de polvo reactiva con la siguiente receta para la producción de los prepregs y de los materiales compuestos.

(Datos en % en peso):

30

Ejemplos	Formulación HT (de acuerdo con la invención)
VESTAGON BF 9030 (componente endurecedor a) con contenido en grupos uretdiona), Evonik Degussa	26,81
FINEPLUS PE 8078 VKRK20 (componentes de resina de poliéster OH-funcionales b)), razón social DIC	72,69
BYK 361 N	0,5
Relación NCO : OH	1 : 1

Los materiales de partida desmenuzados de la tabla se mezclan intensamente en un mezclador previo y, a continuación, se homogeneizan en la extrusora hasta como máximo 130°C. Después del enfriamiento, se rompe el producto extrudido y se muele con un molino de cruceta. Las fracciones del tamiz utilizadas tenían diámetros medios de partículas entre 63 y 100 µm.

35

Propiedades físicas

	Polvo HT
T _g [°C]	aprox. 53
Intervalo de fusión [°C]	en torno a 94
Temperatura de endurecimiento [°C]	170 – 180
Alargamiento a la rotura de la matriz de poliuretano endurecida [%]	8
Módulo E de la matriz de poliuretano endurecida [MPa]	aprox. 870
Contracción en volumen mediante reticulación	< 0,2 %
Mínimo de viscosidad de la masa fundida no reticulada	185 °C/30 Pa·s

Mediante la elección de condiciones de sinterización adecuadas durante diversos ensayos previos se manifestaron como bien adecuados los siguientes ajustes en la producción de los prepregs en el dispositivo Minicoater:

40

Aproximadamente 150 g/polvo se aplicaron sobre una malla de fibra de vidrio de un metro cuadrado a una velocidad de la cinta de aprox. 1,2 m/min. Esto corresponde a un grosor de la capa de aproximadamente 500 µm con una desviación estándar de aproximadamente 45 µm.

5 En el caso de una potencia del radiador de IR de 560 W pudieron producirse de esta manera preregs a temperaturas entre 75 y 82°C, sinterizándose la composición de poliuretano en forma de polvo reactiva, siendo irrelevante el que los polvos sólo fueran sinterizados con una estructura de polvo todavía reconocible o resultara una masa fundida completa sobre la malla de fibras de vidrio, siempre que se conservara la reactividad de la composición de poliuretano en forma de polvo.

Estabilidad al almacenamiento de los preregs

15 La estabilidad al almacenamiento de los preregs se determinó con ayuda de las entalpías de reacción de la reacción de reticulación por medio de ensayos DSC. Los resultados están representados en la Figura 2 y la Figura 3.

La capacidad de reticulación de los preregs de PU no se ve perjudicada mediante el almacenamiento a la temperatura ambiente durante al menos un espacio de tiempo de 7 semanas.

20 Preparación del componente de material compuesto

Los componentes de material compuesto se prepararon a través de una técnica de prensado conocida por el experto en la materia en una prensa para material compuesto. Los preregs homogéneos, producidos en la instalación de dispersión, se prensaron en una prensa de mesa para formar materiales compuestos. En el caso de esta prensa de mesa se trata de Polystat 200 T de la razón social Schwabenthan, con la cual fueron prensados los preregs a temperaturas entre 120 y 200°C para formar las correspondientes planchas de material compuesto. La presión fue variada entre la presión normal y 450 bar. Compresiones dinámicas, es decir, sollicitaciones de presión alternantes pueden manifestarse ventajosas en función del tamaño y grosor del componente y de la composición de poliuretano y, con ello, del ajuste de la viscosidad a la temperatura de tratamiento para la humectación de las fibras. En un ejemplo, la temperatura de la prensa se elevó de 90°C durante la fase de fusión hasta 110°C, la presión se elevó después de una fase de fusión de 3 minutos hasta 440 bar y, a continuación, se varió dinámicamente (7 veces en cada caso con una duración de 1 minuto) entre 150 y 440 bar, aumentándose la temperatura de forma continua hasta 140 °C. A continuación, la temperatura se elevó hasta 170 °C y, al mismo tiempo, la presión se mantuvo a 350 bar hasta la retirada de la parte de material compuesto de la prensa al cabo de 30 minutos.

Los componentes de material compuesto duros, rígidos, resistentes a los productos químicos y resistentes al impacto (artículo en plancha) obtenidos, con una proporción en volumen de fibras de > 50% se investigaron en relación con el grado de endurecimiento (determinación a través de DSC). La determinación de la temperatura de transición vítrea de la matriz endurecida muestra el avance de la reticulación a diferentes temperaturas de endurecimiento. En el caso de la composición de poliuretano utilizada, la reticulación es completa al cabo de aprox. 25 minutos, no pudiendo detectarse ya entonces tampoco ninguna entalpía de reacción para la reacción de reticulación. Los resultados están representados en la Figura 4.

45 Se prepararon dos materiales compuestos a condiciones exactamente iguales y, a continuación, se determinaron y compararon sus propiedades. Esta buena capacidad de reproducción de las propiedades pudo confirmarse también en la determinación de la resistencia a la cizalladura interlaminar (ILSF – siglas en alemán). Aquí se alcanzó una ILSF media de aprox. 40 N/mm².

REIVINDICACIONES

- 1.- Prepregs, constituidos esencialmente por
 5 A) al menos un tipo de fibra de refuerzo
 y
 B) al menos una composición de poliuretano en forma de polvo como material de la matriz que contiene esencialmente
- 10 a) al menos un endurecedor con contenido en grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición a base de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos con contenido en grupos uretdiona y compuestos con contenido en grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 125°C en forma líquida y presentando un contenido en NCO libre menor que 5% en peso y un contenido en uretdiona de 3-25% en peso,
- 15 b) al menos un polímero con contenido en grupos hidroxilo que se presenta por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 125°C en forma líquida y presenta un índice OH entre 20 y 200 mg de KOH/gramo, eventualmente, al menos un catalizador,
- d) eventualmente coadyuvantes y aditivos conocidos de la química del poliuretano,
 de modo que los dos componentes a) y b) se presentan en la relación de que por cada grupo hidroxilo del componente b) corresponden 0,3 a 0,7 grupos uretdiona del componente a), preferiblemente 0,45 a 0,55.
- 20 2.- Prepregs según la reivindicación 1, en donde el material de la matriz presenta una Tg de al menos 40°C.
- 3.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que en el al menos un tipo de fibra de refuerzo está contenido material de vidrio, carbono, materiales sintéticos tales como poliamida (aramida) o poliésteres, fibras naturales o materiales de fibras minerales tales como fibras de basalto o fibras de material cerámico.
- 25 4.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que en calidad de al menos un tipo de fibras de refuerzo están contenidas estructuras planas textiles a base de material de velo, género de malla, tejido de punto y tejido tricotado, madejas no en forma de malla tales como tejido de telar, malla o trenzados, como materiales de fibras largas y de fibras cortas.
- 30 5.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que las composiciones de poliuretano en forma de polvo contienen esencialmente mezclas a base de un polímero b) que presenta grupos funcionales reactivos frente a isocianatos en calidad de aglutinante y di- o poli-isocianato internamente bloqueado y/o bloqueado con agentes de bloqueo en calidad de endurecedor a).
- 35 6.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que se emplean polímeros con grupos hidroxilo, grupos amino y grupos tiol, en particular poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos con un índice OH de 20 a 500 mg de KOH/gramo y una masa molar media de 250 a 6000 g/mol.
- 40 7.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que se emplean di- o poli-isocianatos elegidos de diisocianato de isoforona (IPDI), hexametildiiisocianato (HDI), dicitlohexilmetanodiiisocianato (H₁₂MDI), 2-metilpentanodiiisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametilenodiiisocianato/2,4,4-trimetilhexametilenodiiisocianato (TMDI) y/o norbornanodiiisocianato (NBDI), de manera particularmente preferida IPDI, HDI, TMDI y H₁₂MDI, pudiendo emplearse también los isocianuratos.
- 45 8.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que se emplean agentes de bloqueo externos elegidos de éster etílico del ácido acetoacético, diisopropilamina, metiletilcetoxima, éster dietílico del ácido malónico, ε-caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol o fenoles sustituidos y/o 3,5-dimetilpirazol.
- 50 9.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que se emplean aductos de IPDI, agrupaciones de isocianurato y estructuras de isocianato bloqueadas con ε-caprolactama.
- 55 10.- Prepregs según al menos una de las reivindicaciones precedentes caracterizados por que las composiciones de poliuretano en forma de polvo B) contienen catalizadores adicionales, preferiblemente dilaurato de dibutilestaño, octoato de zinc, neodecanoato de bismuto y/o aminas terciarias, preferiblemente 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, en cantidades de 0,001-1% en peso.

- 11.- Uso de la composición de poliuretano en forma de polvo B) según al menos una de las reivindicaciones 5 a 10 para la producción de prepregs, en particular con fibras de refuerzo a base de fibras de vidrio, carbono o aramida.
- 5 12.- Procedimiento para la producción de prepregs según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 precedentes, mediante aplicación, preferiblemente mediante procesos de dispersión, del componente B) sobre el componente A), eventualmente fijación de B) preferiblemente mediante la acción de calor, de manera particularmente preferida mediante sinterización.
- 10 13.- Uso de los prepregs según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 precedentes, constituidos esencialmente por
A) al menos un soporte en forma de fibra de refuerzo
y
B) al menos una composición de poliuretano en forma de polvo como material de la matriz,
- 15 para la producción de materiales compuestos en la construcción de botes y barcos, en la técnica aeronáutica y astronáutica, en la construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferiblemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones de generación de energía, tales como para paletas de rotor en el caso de instalaciones de energía eólica.
- 20 14.- Piezas componentes de material compuesto que comprenden prepregs transformados según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 25 15.- Procedimiento para la producción de piezas componentes de material compuesto según la reivindicación 14, en el que se prepara un prepreg constituido por
A) al menos un tipo de fibra de refuerzo
y
B) al menos una composición de poliuretano en forma de polvo, preferiblemente una composición de poliuretano con contenido en grupos uretdiona, en calidad de material de la matriz;
- 30 a temperaturas por encima de 160°C, preferiblemente 180°C, eventualmente bajo la aplicación de presión y/o vacío.

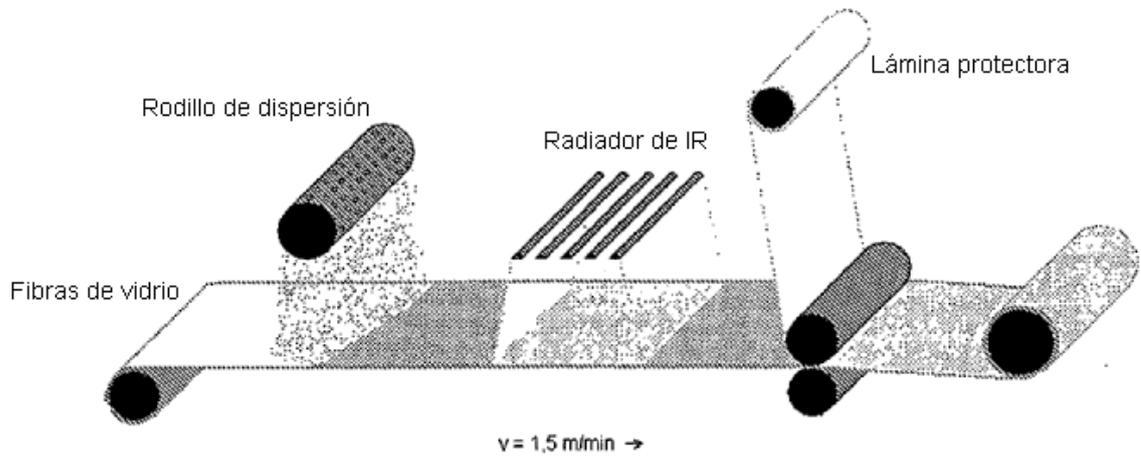


Figura 1

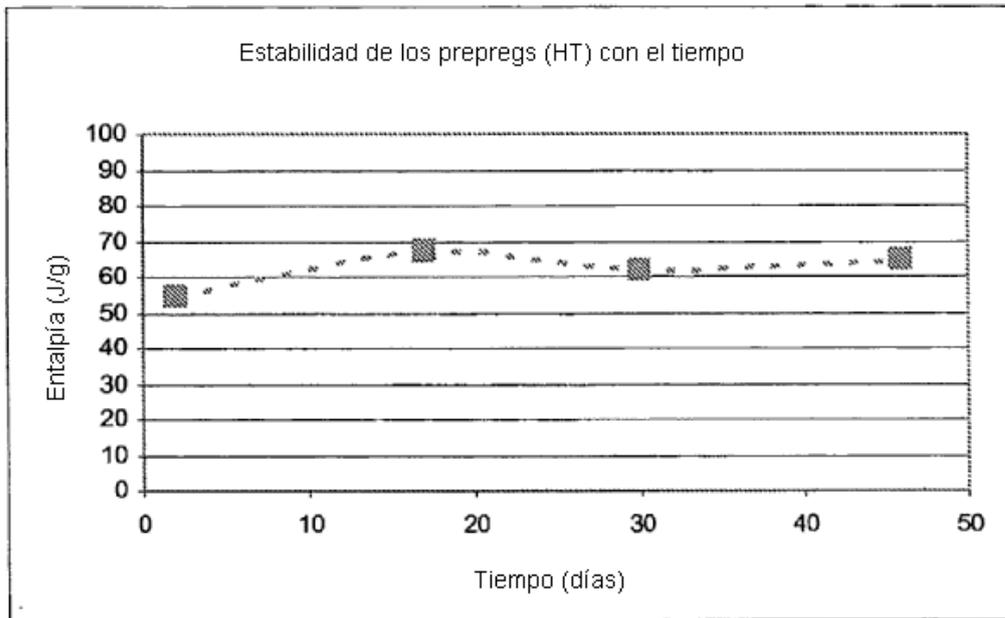


Figura 2

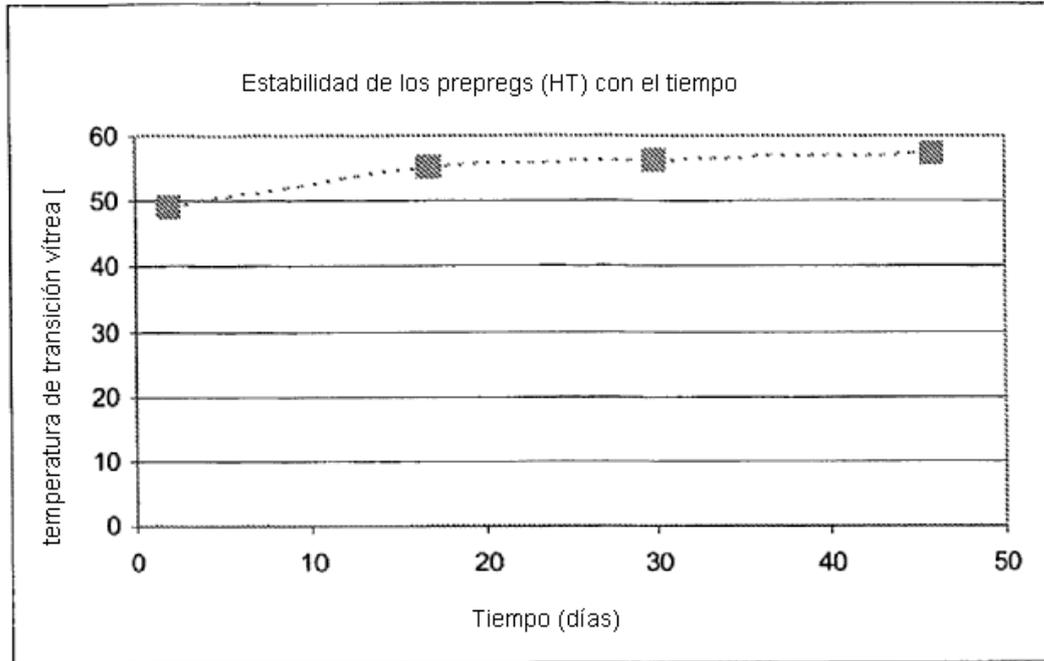


Figura 3

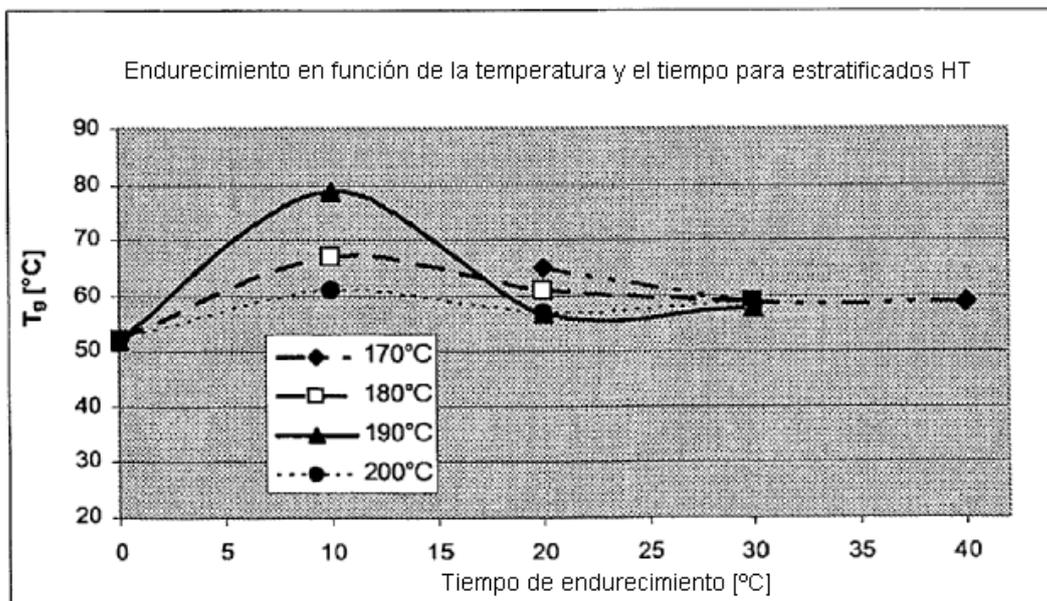


Figura 4