

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 268**

51 Int. Cl.:

**B29C 70/52** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/65** (2006.01)  
**C08J 5/04** (2006.01)  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010 E 10784534 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2507041**

54 Título: **Sistema de resina de pultrusión basado en poliuretano**

30 Prioridad:

**01.12.2009 EP 09177603**

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

**07.04.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**NIENKEMPER, KATRIN;  
NEUHAUS, BERT y  
FISSER-SCHMALKUCHE, DANIELA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 453 268 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

Sistema de resina de pultrusión basado en poliuretano

5 La presente invención se refiere a un sistema de resina de pultrusión que contiene a) di- o poliisocianatos, (b) compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, (c) catalizador, (d) ácido polifuncional con una funcionalidad mayor que o igual a 2 y dado el caso (e) otros coadyuvantes y aditivos, presentando el ácido polifuncional un punto de ebullición de al menos 200 °C a presión normal y siendo soluble en el compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos. Es otro objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de un producto pultruido así como un producto pultruido semejante.

10 La pultrusión, también denominada procedimiento de extrusión por tracción, es un procedimiento continuo para la fabricación de perfiles reforzados con fibras con sección transversal constante. Una instalación de pultrusión está constituida típicamente por una unidad de impregnación y un molde calentado así como una instalación de tiro que mantiene el proceso en marcha. La impregnación de las fibras se realiza en un baño abierto o en una caja de inyección cerrada. Aquí se humedece el material de refuerzo, por ejemplo mechas de fibras de vidrio o esteras de fibras de vidrio, con la resina. En el molde calentado se realiza entonces la conformación y el endurecimiento del material compuesto. El perfil acabado se hala del molde mediante una instalación de tiro y finalmente se corta en las longitudes deseadas. Para configurar el proceso de pultrusión lo más eficientemente posible se pretenden altas velocidades de proceso con muy buenas propiedades mecánicas del producto pultruido y una elevada calidad superficial.

20 El uso de sistemas de poliuretano de dos componentes para el proceso de pultrusión se ha descrito ya por Bayer, Huntsman, Milgard Manufacturing Incorporated, Resin Systems Inc. y otros. Se utilizan principalmente poliéteres con una funcionalidad de 3,0 que se hacen reaccionar en presencia de aminas o complejos metálicos como catalizadores así como diversos aditivos con isocianatos, frecuentemente MDI polimérico. A este respecto se ha mostrado que con velocidad creciente del proceso empeora la calidad superficial. Frecuentemente se observa poliuretano o polvo de PU que ha reaccionado sobre la superficie del perfil. Además de esto la calidad de la humectación empeora con altas velocidades de tiro y con ello las propiedades mecánicas de los correspondientes productos pultruidos. Estos fenómenos limitan de nuevo la velocidad máxima del proceso.

25 Huntsman evita este problema en el documento WO 2005/049301 mediante la utilización de dos catalizadores metálicos. Bayer utiliza sistemas basados en DMC-poliololes (documento US 2008/0090921) o poliololes de injerto (documento US 2008/0087373), o usa sistemas de PU inmiscibles (documento US 2008/0090996). Además de esto tanto Bayer como también Huntsman mencionan el uso principal de ácidos para la neutralización parcial, es decir el bloqueo, de la catálisis por amina. Como ejemplos concretos en el documento WO 2005038118 se indican ácido fórmico, ácido acético, ácido 2-etilhexanoico y ácido oleico.

30 Milgard Manufacturing Incorporated describe en los documentos US 2007/0113983, US 2007/0116941 y US 2007/0117921 la posibilidad principal de añadir aditivos poliméricos al sistema de poliuretano para la mejora de la calidad superficial que reducen la contracción de la resina. En una concentración de preferentemente 4 a 10%, referida al sistema de resina total, se añaden estos llamados "low profile additives" (aditivos de perfil bajo). Por aditivos poliméricos se entiende aquí poliestirenos, copolímeros de estireno-acrilato, resinas de metacrilato, poli(acetatos de vinilo) y poli(óxidos de propileno) protegidos.

40 Ninguno de los enfoques discutidos en el estado de la técnica proporciona una solución satisfactoria para la fabricación de productos pultruidos con buena calidad superficial con velocidades de pultrusión elevadas, en especial en geometrías de perfiles más complejas. Ha sido por consiguiente objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de resina de pultrusión con el que se obtengan productos pultruidos con sobresaliente calidad superficial con velocidades de pultrusión elevadas de más de un metro por minuto, en particular en geometrías de perfiles más complejas.

45 Sorprendentemente se ha encontrado que el objetivo conforme a la invención se alcanza mediante un sistema de resina de pultrusión que contiene (a) di- o poliisocianatos, (b) compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, (c) catalizador, (d) ácido polifuncional con una funcionalidad mayor que o igual a 2 y dado el caso (e) otros coadyuvantes y aditivos, presentando el ácido polifuncional un punto de ebullición de al menos 200 °C a presión normal y siendo soluble en el compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos.

50 A este respecto, en el marco de la invención por un sistema de resina de pultrusión constituido por distintos componentes se entiende un sistema que después de la mezcla entre sí de los componentes es adecuado para formar con material de fibras un producto pultruido.

Como di- o poliisocianatos (a) pueden utilizarse todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos

5 conocidos para la preparación de poliuretanos. Son ejemplos 2,2'-, 2,4- y 4,4'-difenilmetanodisocianato, las mezclas de difenilmetanodisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares del difenilmetanodisocianato (MDI polimérico), isoforondisocianato (IPDI) o sus oligómeros, toluilendiisocianato (TDI), por ejemplo isómeros del toluilendiisocianato, como 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato o sus mezclas, tetrametilendiisocianato o sus oligómeros, hexametildiisocianato (HDI) o sus oligómeros, naftilendiisocianato (NDI) o mezclas de los mismos.

10 Preferentemente como di- o poliisocianatos (a) se utilizan isocianatos basados en el difenilmetanodisocianato, en particular MDI polimérico. Preferentemente el di- y poliisocianato (a) presenta una funcionalidad de 2,0 a 2,9, con especial preferencia de 2,1 a 2,8. La viscosidad de los di- o poliisocianatos (a) a 25°C conforme a la norma DIN 53019-1 a 3 se encuentra a este respecto preferentemente entre 5 y 600 mPas y con especial preferencia entre 10 y 300 mPas.

15 Los di- y poliisocianatos (a) pueden utilizarse también en formas de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar poliisocianatos descritos anteriormente (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (componente (a-2)) para obtener el prepolímero. El contenido de NCO de los prepolímeros de poliisocianato conforme a la invención asciende preferentemente a de 20 a 33% en peso de NCO, con especial preferencia de 25 a 32% en peso de NCO.

20 Los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (a-2) son conocidos para el técnico en la materia y están descritos por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. Así, pueden por ejemplo utilizarse como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos polioléteres o poliolésteres como los descritos seguidamente bajo (b). Preferentemente como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (a-2) se utilizan polioléteres o poliolésteres que contienen grupos OH secundarios, como por ejemplo poli(óxido de propileno). Los polioléteres o poliolésteres poseen a este respecto preferentemente una funcionalidad de 2 a 4, con especial preferencia de 2 a 3.

Con especial preferencia no se utiliza ningún prepolímero de poliisocianato.

25 Como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b), designados en el marco de esta invención también como "polioles", pueden utilizarse todos los compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, como grupos OH, SH, NH, NH<sub>2</sub>, COOH y CH ácido, ascendiendo la proporción de grupos OH secundarios, referida a la cantidad de grupos reactivos frente a isocianatos, a al menos el 50%, preferentemente a al menos el 60%, con especial preferencia a al menos el 70% y en particular a al menos el 80%.

30 Habitualmente se utilizan polioléteres y/o poliolésteres con 2 a 8 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y polioles de bajo peso molecular como glicerina, dipropilenglicol y/o tripropilenglicol. El índice de OH de estos compuestos se encuentra habitualmente en el intervalo de 30 a 2000 mg de KOH/g, preferentemente en el intervalo de 40 a 1000 mg de KOH/g. A este respecto el índice de OH medio de todos los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b) utilizados se encuentra en 100 a 1000 mg de KOH/g, preferentemente en 35 300 a 900 mg de KOH/g.

40 Los polioléteres se obtienen por procedimientos conocidos, por ejemplo por polimerización aniónica de óxidos de alquileo con adición de al menos una molécula iniciadora que contiene de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 y con especial preferencia de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos unidos, en presencia de catalizadores. Como catalizadores pueden utilizarse hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio o potasio o alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio, o en la polimerización catiónica ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de trifluoruro de boro o esmectita. Además pueden utilizarse como catalizadores también compuestos de cianuro bimetálico, los llamados catalizadores de DMC.

45 Preferentemente como óxidos de alquileo se utilizan uno o varios compuestos con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, como tetrahidrofurano, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, u óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, respectivamente solos o en forma de mezclas, y preferentemente óxido de 1,2-propileno y/u óxido de etileno, en particular óxido de 1,2-propileno.

50 Como moléculas iniciadoras se consideran por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, derivados de azúcar, como sacarosa, derivados de hexita, como sorbita, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluendiamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como otros alcoholes di o polihidroxílicos o mono o poliaminas.

Los polialcoholésteres utilizados se preparan mayoritariamente por condensación de alcoholes polifuncionales de 2 a 12 átomos de carbono, como etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrita, con

ácidos policarboxílicos polifuncionales de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos o sus anhídridos.

- 5 Como otras sustancias de partida en la preparación de los poliésteres pueden usarse también conjuntamente sustancias hidrófobas. En el caso de las sustancias hidrófobas se trata de sustancias insolubles en agua que contienen un resto orgánico apolar así como que disponen de al menos un grupo reactivo seleccionado de hidroxilo, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico o mezclas de los mismos. El peso equivalente de los materiales hidrófobos se encuentra preferentemente entre 130 y 1000 g/mol. Pueden usarse por ejemplo ácidos grasos, como
- 10 ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico, así como grasas y aceites, como por ejemplo aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de oliva o talol. Si los poliésteres contienen sustancias hidrófobas, la proporción de las sustancias hidrófobas en el contenido total de monómeros del polialcoholéster asciende preferentemente a 1 a 30% en moles, con especial preferencia a 4 a 15% en moles.
- 15 Los poliolésteres utilizados tienen preferentemente una funcionalidad de 1,5 a 5, con especial preferencia de 1,8 - 3,5.

En una forma de realización especialmente preferida como compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) se utilizan en particular exclusivamente polioléteres. Preferentemente los polioléteres presentan una funcionalidad real media de 2 a 4, con especial preferencia de 2,5 a 3,5, en particular de 2,8 a 3,2, un índice de OH de 300 a 900 mg de KOH/g y un contenido de grupos OH secundarios de al menos el 50%, preferentemente de al menos el 60%, con especial preferencia de al menos el 70% y en particular de al menos el 80%. A este respecto como polioléter se utiliza preferentemente un polioléter basado en glicerina como iniciador y óxido de 1,2-propileno.

20

Como catalizadores (c) pueden utilizarse todos los catalizadores habituales para la preparación de poliuretanos. Estos catalizadores están descritos por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.1. A este respecto se consideran por ejemplo compuestos organometálicos, como complejos de estaño, cinc, titanio, zirconio, hierro, mercurio o bismuto, preferentemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexanoato de estaño(II) y laurato de estaño(II) y las sales de di-alquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, p.ej. diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como neodecanoato de fenilmercurio, carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto(III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas. Otros catalizadores posibles son catalizadores de amina básicos fuertes. Son ejemplos de estos amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, trietilendiamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-eno y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Los catalizadores pueden usarse solos o como mezclas. Dado el caso se usan como catalizadores (c) mezclas de catalizadores metálicos y catalizadores de amina básicos.

25

30

35

40 En una forma de realización especial estos catalizadores se utilizan como catalizadores bloqueados, por ejemplo catalizadores bloqueados con donadores de protones. Como donadores de protones se utilizan preferentemente ácidos carboxílicos o fenoles y/o otros alcoholes aromáticos. Con especial preferencia como donadores de protones se utilizan alcoholes aromáticos. A este respecto la relación molar de grupos que actúan como donador de protones en el donador de protones a grupos amino protonables en el catalizador de amina asciende preferentemente a 0,9 : 1,0 a 1,1 : 1,0. Con especial preferencia se utiliza a este respecto como catalizador de amina bloqueado 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-eno bloqueado. Como posibles agentes de bloqueo pueden utilizarse fenoles o derivados de ácido carboxílico, por ejemplo fenol o ácido ftálico.

45

La proporción del catalizador (c) asciende a este respecto preferentemente a 0,05 a 10% en peso, con especial preferencia a 0,1 a 5% en peso y en particular a 0,1 a 2,5% en peso, referida al peso total de los componentes (b) a (e). Preferentemente a este respecto el catalizador se utiliza de modo que el tiempo de gelificación del sistema de resina de pultrusión conforme a la invención después de la mezcla de los componentes (a) a (e) ascienda a 25 °C a más de 10 minutos, con especial preferencia a más de 12 minutos y menos de 60 minutos y en particular a más de 15 minutos y menos de 60 minutos. Además, el catalizador se selecciona de modo que se produzca un endurecimiento total del sistema de resina de pultrusión después de la mezcla de los componentes (a) a (e) a 220 °C en el transcurso de 60 segundos, con especial preferencia de 0 a 45 segundos y en particular de 5 a 30 segundos.

50

55

Para la determinación del tiempo de gelificación a este respecto se introducen pesados los componentes para la preparación de la mezcla de reacción del poliuretano a temperatura ambiente en un vaso de precipitados y mediante un speed-mixer se mezclan entre sí agitando durante 30 segundos a 2000 rpm. A continuación 100 g pesados del sistema total se introducen en otro vaso de precipitados y se determina el tiempo de gelificación con ayuda de una espátula de madera. El tiempo de gelificación corresponde a la diferencia de tiempos entre el inicio de la mezcla y el endurecimiento, es decir la primera formación de grumos.

Para la determinación del endurecimiento total a 220°C se pesan e introducen en un vaso de precipitados los componentes para la preparación de la mezcla de reacción del poliuretano a temperatura ambiente y mediante un speed-mixer se mezclan entre sí agitando durante 30 segundos a 2000 rpm. Se vierten 10 ml del sistema mediante una pipeta Pasteur sobre una placa con una temperatura superficial de 220 °C. El tiempo (en s) entre la aplicación en la placa y el endurecimiento completo corresponde al tiempo de endurecimiento a la temperatura correspondiente. El endurecimiento completo se alcanza cuando la muestra al agitarla con una espátula de madera ya no se pega.

En el caso del ácido polifuncional (d) se trata de un ácido con una funcionalidad de 2 o mayor y un punto de ebullición de al menos 200 °C a presión normal. A este respecto es esencial conforme a la invención que el ácido sea soluble en el compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b). A este respecto en el marco de la invención por solubilidad del ácido en el compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b) se entiende que a 25 °C una concentración de al menos el 0,1% en peso, preferentemente de al menos el 1% en peso, con especial preferencia de al menos el 2% en peso y en particular de al menos el 5% en peso, del ácido en el componente (b) conduce a un sistema estable, que tampoco después de una semana de permanecer a temperatura ambiente se separa en dos o más fases separadas macroscópicamente. Por fases separadas macroscópicamente se entiende a este respecto que se diferencian entre sí en la concentración del ácido y que comprenden al menos zonas con diámetros de 0,1 mm.

A este respecto por ácidos se entiende todas las sustancias con un valor del pKa inferior a 15, con especial preferencia inferior a 7 y en particular inferior a 4. A este respecto el valor del pKa se refiere a la pérdida del primer protón. Preferentemente los ácidos polifuncionales (d) contienen al menos un grupo ácido seleccionado entre grupos ácido carboxílico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido fosfórico y grupos ácido sulfónico. Además de los al menos dos grupos ácido los ácidos polifuncionales (d) pueden contener también grupos reactivos frente a isocianato, como grupos OH, grupos SH, grupos NH o grupos NH<sub>2</sub>. El índice de ácido del ácido polifuncional (d) asciende preferentemente a 50 a 1000 mg de KOH/g, con especial preferencia a 80 a 900 mg de KOH/g y en particular a 100 a 800 mg de KOH/g. Preferentemente los ácidos polifuncionales (d) presentan una elevada proporción de heteroátomos, en particular de oxígeno. Así la relación molar de oxígeno a carbono en el ácido asciende preferentemente a al menos 1 : 5, con especial preferencia a al menos 1 : 4. Son ejemplos de tales ácidos (d) productos de condensación de ácidos polifuncionales con compuestos reactivos frente ácidos que pueden reaccionar con disociación de agua dando los productos de condensación. Como ácidos polifuncionales para la preparación de los productos de condensación pueden utilizarse por ejemplo ácidos policarboxílicos, como ácidos policarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico y ácido fumárico o ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácidos naftalenodicarboxílicos y sus isómeros o ácidos inorgánicos, como ácido fosfórico. Como compuestos con grupos reactivos frente a ácido que pueden usarse para la preparación de los productos de condensación pueden usarse por ejemplo todos los compuestos descritos bajo (b) con grupos reactivos frente a isocianatos, preferentemente polioléteres basados en óxidos de alquileo, poliolésteres así como compuestos de bajo peso molecular, como etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, derivados de azúcar, como sacarosa, derivados de hexita, como sorbita, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluendiamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como otros alcoholes o aminas di o polifuncionales. Si deben quedar todavía grupos reactivos frente a isocianatos del producto de condensación de ácidos polifuncionales y compuestos con grupos reactivos frente a ácidos la reacción de condensación se lleva a cabo de modo que no reaccionen todos los grupos reactivos frente a ácidos, en particular no todos los grupos hidroxilo, con ácido para dar el producto de condensación.

Además, como ácido polifuncional (d) pueden utilizarse productos que pueden obtenerse por homo o copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido polifosfórico, ácido polifosfónico o ácidos sulfónicos, como ácido estirenosulfónico. Como co-monómeros son adecuados todos los monómeros copolimerizables con estos ácidos.

La proporción del ácido polifuncional (d) referida al peso total de los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b) asciende preferentemente a 0,1 a 10% en peso, con especial preferencia a 0,5 a 5% en

peso y en particular a 1 a 3% en peso.

Como otros coadyuvantes y aditivos (e) pueden usarse todos los coadyuvantes y aditivos conocidos para la preparación de poliuretanos. Son de mencionar por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes de desmoldeo, adhesivos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores frente a la hidrólisis, reductores de la viscosidad, captadores de agua, antiespumantes, así como sustancias de acción fungistática y bacteriostática. Tales sustancias son conocidas y están descritas por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.4 y 3.4.6 a 3.4.11.

Así pueden utilizarse por ejemplo como aditivos para la adsorción de agua aluminosilicatos seleccionados del grupo de los aluminosilicatos de sodio, aluminosilicatos de potasio, aluminosilicatos de calcio, aluminosilicatos de cesio, aluminosilicatos de bario, aluminosilicatos de magnesio, aluminosilicatos de estroncio, aluminofosfatos de sodio, aluminofosfatos de potasio, aluminofosfatos de calcio y mezclas de los mismos. Con especial preferencia se usan mezclas de aluminosilicatos de sodio, potasio y calcio en aceite de ricino como sustancia vehiculante.

Preferentemente el aditivo para la absorción de agua tiene un tamaño de partícula promedio en número de no más de 200  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de no más de 150  $\mu\text{m}$  y en particular de no más de 100  $\mu\text{m}$ . Preferentemente el ancho de poro del aditivo para la absorción de agua conforme a la invención asciende a 2 a 5 angstrom.

Si se añade un aditivo para la absorción de agua, esto se efectúa preferentemente en cantidades mayores de una parte en peso, con especial preferencia en el intervalo de 0,5 a 5 partes en peso, referidas al peso total de los componentes (b) a (e).

Como adhesivos pueden utilizarse silanos, como isocianatosilanos, epoxisilanos o aminosilanos. Tales sustancias están descritas por ejemplo en E. P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, 2ª ed., Plenum Press, Nueva York, 1991 y en 2. K. L. Mittal, ed., Silanes and Other Couplig Agents, VSP, Utrecht, 1992.

Como agentes de desmoldeo internos pueden usarse todos los agentes de desmoldeo habituales en la preparación de poliuretanos, por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena larga, en particular ácidos grasos, como ácido esteárico, aminas de ácidos carboxílicos de cadena larga, como estearinamida, ésteres de ácido graso, sales metálicas de ácidos carboxílicos de cadena larga, como estearato de cinc, o siliconas. Son especialmente adecuados los agentes de desmoldeo internos obtenidos especialmente para la pultrusión, p.ej. de Axel Plastics o Technick Products. Los agentes de desmoldeo internos de Technick Products contienen presumiblemente ácido fosfórico y ácidos grasos. Los agentes de desmoldeo internos de Axel Plastics contienen presumiblemente ácidos grasos.

Como reductores de la viscosidad pueden utilizarse por ejemplo  $\gamma$ -butirolactona, carbonato de propileno, pero también diluyentes reactivos como dipropilenglicol, dietilenglicol y tripropilenglicol.

El sistema de resina de pultrusión conforme a la invención contiene preferentemente menos de 2% en peso, con especial preferencia menos de 1% en peso, de sustancias que presentan un punto de ebullición inferior a 200 °C a presión normal. Preferentemente el sistema de resina de pultrusión presenta inmediatamente después de mezclar los componentes (a) a (e) una viscosidad inferior a 1500 mPas, con especial preferencia inferior a 1200 mPas y en particular inferior a 1000 mPas, a 25 °C conforme a la norma DIN 53019-1 a 3. A este respecto los componentes (a) a (e) se mezclan preferentemente en relaciones cuantitativas tales que el índice de isocianato ascienda a 90 a 140, con especial preferencia a 100 a 130 y en particular a 115 a 125. A este respecto por índice de isocianato se entiende en el marco de la presente invención la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato multiplicada por 100. Por grupos reactivos con isocianato se entiende a este respecto todos los grupos reactivos con isocianato contenidos en la mezcla de reacción, pero no el propio grupo isocianato.

Además es objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de un producto pultruido. En este procedimiento se mezclan los componentes de un sistema de resina de pultrusión conforme a la invención para obtener una mezcla de reacción de poliuretano, con la mezcla de reacción obtenida se humedece un material de fibras. A continuación el material de fibras humedecido se conforma y la mezcla de reacción se endurece. A este respecto en el marco de la invención la mezcla de los componentes (a) a (e) con transformaciones de reacción inferiores al 90%, referidas a los grupos isocianato, se designa como mezcla de reacción.

La mezcla de los componentes del sistema de resina de pultrusión conforme a la invención puede realizarse a este respecto del modo habitual para la preparación de mezclas de reacción basadas en poliuretano, por ejemplo en procedimientos de alta presión o baja presión.

Como material de fibras pueden usarse todos los tipos de fibras sin fin. A este respecto por fibras sin fin se entiende un material de fibras que presenta una longitud de al menos varios metros. Estas se devanan por ejemplo de rollos. A este respecto como material de fibras pueden utilizarse fibras individuales, las llamadas mechas de fibras, fibras

5 trezadas, esteras de fibras, disposiciones textiles de fibras colocadas en capas y tejidos de fibras. En particular en los materiales compuestos de fibras, como fibras trenzadas, fibras retorcidas, disposiciones textiles de fibras colocadas en capas o tejidos de fibras, pueden estar contenidas fibras individuales, también fibras individuales cortas, contenidas en estas hechuras de fibras, pero el propio material compuesto de fibras debe estar presente como material sin fin. Preferentemente el material de fibras contiene o está constituido por fibras de vidrio, esteras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras naturales, fibras de aramida, fibras de basalto o fibras de nailon, utilizándose con especial preferencia fibras de carbono o fibras de vidrio.

10 La humectación del material de fibras puede realizarse a este respecto en un molde abierto o preferentemente uno cerrado. Preferentemente la temperatura en la humectación del material de fibras asciende a menos de 100 °C, preferentemente a 0 a 75 °C, con especial preferencia a 10 a 50 °C y en particular a 15 a 35°C. La proporción de material de fibras asciende a este respecto preferentemente a 10 a 90% en peso, con especial preferencia a 30 a 90% en peso, en particular a 60 a 90% en peso, referida al producto pultruido acabado.

15 Después de la humectación se tira preferentemente del material de fibras humedecido con la mezcla de reacción a través de un molde. A este respecto el molde puede presentar una forma de la sección transversal, perpendicularmente a la dirección de tracción del material de fibras humedecido, discrecional, pero en la medida de lo posible constante, por ejemplo ser de forma de ranura o redonda, presentar una forma de L, una forma de T o también formas más complejas. A este respecto el molde presenta preferentemente una temperatura de 150 a 250 °C, con lo que la mezcla de reacción de poliuretano se endurece dando el poliuretano acabado.

20 Preferentemente el producto pultruido se hala del molde con una velocidad de más de un metro por minuto. Con especial preferencia la velocidad de tiro asciende a más de 1,5 metros por minuto y en particular a más de 2,0 metros por minuto. El producto pultruido obtenido se corta habitualmente a la longitud deseada.

25 Otro objeto de la presente invención es un producto pultruido que pueda obtenerse por el procedimiento conforme a la invención. A este respecto el producto pultruido presenta una excelente calidad superficial y cualidad de humectación. Los valores mecánicos de los productos pultruidos a velocidades de tiro de 0,5 m/min y velocidades de tiro de 1,5 m/min en perfiles planos son iguales.

A continuación se ilustrará la invención mediante ejemplos.

Se utilizaron las siguientes sustancias:

Poliolios

- 30 Polioliol 1: Triol iniciado sobre glicerina, propoxilado, IOH: 400 mg de KOH/g
- Polioliol 2: Triol iniciado sobre glicerina, propoxilado, IOH: 800 mg de KOH/g
- Polioliol 3: Diol, propilenglicol propoxilado, IOH: 250 mg de KOH/g
- Polioliol 4: Triol iniciado sobre glicerina, propoxilado y etoxilado, IOH: 42 mg de KOH/g y una proporción de óxido de etileno del 72,5% en peso

Catalizador:

- 35 Catalizador 1: Mezcla de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y fenol en dietilenglicol
- Catalizador 2: Carboxilato de dimetilestano
- Catalizador 3: Neodecanoato de fenilmercurio
- Catalizador 4: 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno
- Catalizador 5: Mezcla de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y ácido ftálico en monoetilenglicol

40 Agentes de desmoldeo:

TL-550 HB de Technick Products, INT-1947MCH o INT-1948MCH de Axel Plastics, todos agentes de desmoldeo internos para pultrusión adquiribles comercialmente.

Ácidos poliméricos:

Ácido 1: Ácido basado en ésteres del ácido ftálico con glicoles. Índice de ácido = 130 mg de KOH/g

## ES 2 453 268 T3

Ácido 2: Ácido basado en ésteres del ácido ftálico con un triol basado en óxido de propileno y glicerina como iniciador y un índice de OH de 400 mg de KOH/g. Índice de ácido = 190 mg de KOH/g

Isocianatos:

MDI monomérico basado en 2,4- y 4,4'-MDI

5 MDI polimérico con una viscosidad a 25 °C de 210 mPas

Realización:

Se utilizó una instalación de pultrusión que comprendía una caja de inyección cerrada y un molde calentable. El diámetro interno del perfil plano en el molde ascendió a 3x50 mm. De forma correspondiente se fabricaron productos pultruidos de esta medida. Se usaron fibras de vidrio convencionales, adecuadas para la pultrusión (por ejemplo de PPG Fiber Glass Europe: Hybon 2001 Roving, 2400 Tex) y se estiraron a través de la caja de inyección y el molde. Además se utilizaron esteras de fibras de vidrio (por ejemplo de PPG Fiber Glass Europe en una relación de mechas de fibras de vidrio a esteras de fibra de vidrio de 60 : 20 % en peso). La concentración total del material de refuerzo, referida al peso total del producto pultruido, ascendió a aprox. el 80% en peso. Las sustancias de uso indicadas en los ejemplos y ejemplos comparativos se mezclaron a temperatura ambiente en una máquina de mezcla de baja presión con un mezclador estático con el índice de isocianato indicado. A continuación la mezcla de reacción se inyectó en la caja de inyección, con lo que las fibras de vidrio se humedecieron con la mezcla de reacción. Se tiró de las fibras de vidrio humedecidas mediante una instalación de tiro de modo continuo a través del molde y el sistema de poliuretano se endureció en el molde calentado.

Al final del proceso se cortaron los perfiles a la longitud deseada.

20 **Ejemplos:**

Las proporciones de los componentes A y B se indican en lo que sigue como partes en peso.

**Ejemplo 1:**

Componente A		Componente B	
Poliol 1	75,0	MDI polimérico	100
Dipropilenglicol	20,0		
Catalizador 1	1,0		
Ácido 1	2,0		
INT-1948MCH	5,0		

Índice: 100

Características del sistema:

25 Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 17:00 min  
Reactividad a 220 °C 15 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 1,5 m/min

Calidad superficial: muy buena, ningún polvo

30

# ES 2 453 268 T3

## Comparativo 1:

Componente A		Componente B	
Poliol 1	75,0	MDI polimérico	100
Dipropilenglicol	20,0		
Catalizador 1	1,0		
INT-1948MCH	5,0		

Índice: 100

Características del sistema:

5

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 17:00 min

Reactividad a 220 °C 22 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 1,0 m/min

Calidad superficial: buena, poco polvo

## Ejemplo 2:

Componente A		Componente B	
Poliol 2	75,0	MDI polimérico	100
Poliol 3	10,0		
Poliol 4	10,0		
Catalizador 2	1,0		
Ácido 1	2,0		
INT-1947MCH	5,0		

10 Índice: 110

Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 12:20 min

Reactividad a 220 °C 30 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

15 Velocidad de pultrusión: 1,5 m/min

Calidad superficial: buena, poco polvo

## Comparativo 2:

Componente A		Componente B	
Poliol 2	75,0	MDI polimérico	100
Poliol 3	10,0		
Poliol 4	10,0		
Catalizador 2	1,0		
INT-1947MCH	5,0		

Índice: 110

Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 11:15 min

Reactividad a 220 °C 31 s

5 Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 1,5 m/min

Calidad superficial: rugosa, mucho polvo

**Ejemplo 3:**

Componente A		Componente B	
Poliol 1	50,0	MDI polimérico	80
Poliol 2	45,0	MDI monomérico	20
Catalizador 3	0,2		
Ácido 1	2,0		
INT-1947MCH	5,0		

Índice: 120

10 Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 18:00 min

Reactividad a 220 °C 20 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 2,5 m/min

15 Calidad superficial: muy buena, superficie lisa, ningún polvo

**Comparativo 3:**

Componente A		Componente B	
Poliol 1	50,0	MDI polimérico	80
Poliol 2	45,0	MDI monomérico	20
Catalizador 3	0,2		
INT-1947MCH	5,0		

Índice: 120

Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 12:00 min

20 Reactividad a 220 °C 37 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 1,5 m/min

Calidad superficial: muy buena, superficie lisa, ningún polvo

**Ejemplo 4:**

Componente A		Componente B	
Poliol 1	75,0	MDI polimérico	100
Dipropilenglicol	20,0		
Catalizador 4	0,5		
Ácido 2	1,5		
TL-550 HB	5,0		

Índice: 100

Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 15:30 min

Reactividad a 220 °C 15 s

5 Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 2,0 m/min

Calidad superficial: buena, poco polvo

**Comparativo 4:**

Componente A		Componente B	
Poliol 1	75,0	MDI polimérico	100
Dipropilenglicol	20,0		
Catalizador 4	0,5		
TL-550 HB	5,0		

Índice: 100

10 Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 15:25 min

Reactividad a 220 °C 28 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 2,0 m/min

15 Calidad superficial: rugosa, polvo

**Ejemplo 5:**

Componente A		Componente B	
Poliol 1	75,0	MDI polimérico	100
Dipropilenglicol	20,0		
Catalizador 5	1,0		
Ácido 1	2,0		
INT-1948MCH	5,0		

Índice: 100

## ES 2 453 268 T3

Características del sistema:

Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 18:45 min  
Reactividad a 220 °C 28 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

- 5 Velocidad de pultrusión: 2,0 m/min  
Calidad superficial: buena, poco polvo

### Comparativo 5:

Componente A		Componente B	
Poliol 1	75,0	MDI polimérico	100
Dipropilenglicol	20,0		
Catalizador 5	1,0		
INT-1948MCH	5,0		

Índice: 100

Características del sistema:

- 10 Tiempo de gelificación a temperatura ambiente: 18:00 min  
Reactividad a 220 °C 37 s

Resultados de los ensayos de pultrusión:

Velocidad de pultrusión: 1,5 m/min  
Calidad superficial: rugosa, polvo

- 15 Los ensayos muestran que las superficies de los productos putridos obtenidos se mejoraron, con por lo demás las mismas condiciones, mediante la adición del ácido polifuncional o que mediante la adición del ácido polifuncional pudieron conseguirse calidades superficiales buenas constantes con mayores velocidades de proceso.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de resina de pultrusión que contiene
  - a) di- o poliisocianatos,
  - (b) compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos,
  - 5 (c) catalizador,
  - (d) ácido polifuncional con una funcionalidad mayor que o igual a 2 y dado el caso
  - e) otros coadyuvantes y aditivos,

presentando el ácido polifuncional un punto de ebullición de al menos 200 °C a presión normal y siendo soluble en el compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos.
- 10 2. Sistema de resina de pultrusión conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido polifuncional presenta un índice de ácido de 50 a 1000 mg de KOH/g.
3. Sistema de resina de pultrusión conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la relación molar de átomos de oxígeno a átomos de carbono del ácido polifuncional (d) es al menos de 1 : 5.
- 15 4. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el ácido polifuncional (d) es un producto de condensación de un ácido al menos difuncional con un compuesto con grupos reactivos frente a ácido.
5. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la proporción del ácido polifuncional (d) referida al peso total de los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b) y del ácido polifuncional (d) asciende a 0,1 a 10% en peso.
- 20 6. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el ácido polifuncional (d) presenta al menos otro grupo funcional frente a isocianatos.
7. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como di- o poliisocianatos (a) se utiliza MDI polimérico con una funcionalidad media de 2,1 a 2,8.
- 25 8. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b) presentan polioléteres con una funcionalidad media de 2 a 4 y un contenido de grupos OH secundarios de al menos el 50%.
9. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (b) presentan un índice de OH medio de 100 a 1000 mg de KOH/g.
- 30 10. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el sistema de resina de pultrusión presenta inmediatamente después de mezclar los componentes (a) a (e) una viscosidad inferior a 1500 mPas a 25 °C.
11. Sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el sistema de resina de pultrusión contiene menos de 2,0% en peso de sustancias que presentan un punto de ebullición inferior a 200 °C a presión normal.
- 35 12. Procedimiento para la fabricación de un producto pultruido en el que se mezcla un sistema de resina de pultrusión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, se humedece un material de fibras con él y se endurece.
13. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, **caracterizado porque** se tira del material de fibras humedecido a través de un molde y se endurece, presentando el molde una temperatura de 150 °C a 250 °C

- .
14. Procedimiento conforme a la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado porque** la velocidad de tiro con la que se tira del material de fibras humedecido a través del molde es mayor de un metro por minuto.
  15. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** el contenido de material de fibras asciende a 30 a 90% en peso.
- 5 16. Producto pultruido que pueda fabricarse por un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 12 a 15.