

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 790**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2011 E 11707436 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2547711**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliuretano reforzado con fibras largas que contiene cargas en forma de partículas**

30 Prioridad:

**18.03.2010 IT MI20100440**

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

**23.09.2014**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**DIENA, PAOLO;  
BERTUCELLI, LUIGI;  
KLUMB, GEORGE ALFRED y  
CASAGRANDE, GIANLUCA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 497 790 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

Procedimiento de preparación de poliuretano reforzado con fibras largas que contiene cargas en forma de partículas

Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de poliuretanos reforzados con fibras largas que también contienen una carga en forma de partículas.

5 Cada vez son más comunes los procedimientos de producción de poliuretanos reforzados con fibras cortadas. En algunos casos, estos procedimientos están sustituyendo a la tecnología existente como el moldeo por inyección - reacción reforzada (RRIM) y el moldeo por inyección - reacción estructural (SRIM), que usa fibras muy cortas o fieltros de fibras, respectivamente, para proporcionar refuerzo. Estos procedimientos también pueden posibilitar que poliuretanos reforzados reemplacen a otros materiales tales como SMC. Los procedimientos se adaptan muy bien a la producción de materiales compuestos que incluyen una superficie vista que está respaldada con una capa estructural de poliuretano reforzada. Estos materiales compuestos se pueden usar, por ejemplo, como paneles de carrocería en automóviles, camiones y diversos tipos de embarcaciones.

10 En estos procedimientos, se distribuyen fibras cortadas junto con una composición de poliuretano curable sobre una forma o sobre un molde. La composición de poliuretano humecta las fibras y la masa humectada se pone en contacto a continuación con la forma o el molde, en el que se cura. En algunos casos, las fibras se suministran al procedimiento en forma de un bobinado continuo. En dicho caso, el bobinado se corta en longitudes discretas inmediatamente antes de que sea humectado con la composición de poliuretano. En algunos procedimientos, la fibra cortada se lleva a una cámara muy próxima al cabezal de mezcla en la que se mezclan una composición de polioliol y una composición de poliisocianato para formar la composición de poliuretano curable. Las fibras y la composición de poliuretano se distribuyen seguidamente más endurecidos desde el cabezal de mezcla sobre la forma. En otros casos, las fibras y la composición de poliuretano se pulverizan por separado, pero una sobre otra, de modo que las fibras pulverizadas se van humectando a medida que se trasladan hacia la superficie de la forma o el molde.

15 Los tiempos de ciclo son importantes para la economía de estos procedimientos, puesto que tiempos de ciclo más cortos pueden conducir a mayores velocidades de producción y mayor utilización del molde. Es deseable reducir los tiempos de ciclo lo máximo posible, de forma consistente con la producción de un producto de calidad aceptable. Por tanto, se desea que los tiempos de curado en molde sean lo más cortos posible. Sin embargo, si los tiempos de ciclo son demasiado cortos, la composición de poliuretano puede no curarse de forma adecuada, lo que conduce a una pérdida de temperatura de transición vítrea y a una disminución de las propiedades físicas y/o térmicas.

20 Un problema específico que se observa algunas veces es la tendencia a la formación de ampollas en el producto cuando se expone a temperaturas en el intervalo de 80 a 100 °C. Esto puede ser un problema significativo para piezas que experimenten altas temperaturas de servicio, tales como las que rodean el vano motor de un automóvil o de una embarcación. Este problema es especialmente agudo si la composición de poliuretano contiene un carga en forma de partículas (además de las fibras).

25 El problema de la formación de ampollas se puede resolver usando tiempos de curado en molde prolongados, o mediante un curado posterior de las piezas, pero ninguna de estas soluciones es económicamente viable. Es necesaria una solución que no requiera tiempos de curado en molde prolongados o el curado posterior de las piezas.

30 Esta invención es una formulación formadora de poliuretano o de poliuretano-urea curable de dos partes que incluye un componente polioliol y un componente poliisocianato, donde el componente polioliol incluye al menos un polioliol y al menos una carga en forma de partículas y el componente poliisocianato incluye un MDI que contiene un grupo uretano o MDI polimérico, donde (1) la carga en forma de partículas constituye de aproximadamente 10 a 60% en peso de la formulación curable y (2) el peso molecular calculado entre reticulaciones de la composición curable curada varía de aproximadamente 300 a 420.

35 Esta invención es también un procedimiento de preparación de materiales compuestos moldeados de poliuretano o poliuretano-urea reforzados con fibra que comprende distribuir fibras que están humectadas con una formulación formadora de poliuretano y/o de poliuretano-urea curable sobre una forma o molde y, a continuación, curar la formulación curable sobre la forma o el molde o en el molde para formar un polímero de poliuretano o de poliuretano-urea curado reforzado con las fibras, en el que la formulación curable se forma mezclando un componente polioliol que incluye al menos un polioliol y al menos una carga en forma de partículas y un componente poliisocianato que incluye un MDI que contiene un grupo uretano o MDI polimérico, y en el que además (1) la carga en forma de partículas constituye de aproximadamente 10 a 60% en peso de la formulación curable y (2) el peso molecular calculado entre reticulaciones del poliuretano o poliuretano-urea curado varía de aproximadamente 300 a 420.

40 La composición de poliuretano usada en este procedimiento cura rápidamente sobre la forma o el molde formando un poliuretano o un poliuretano-urea reforzados con fibra que tienen buenas propiedades físicas y térmicas, en particular, una resistencia a la formación de ampollas cuando se expone a temperaturas en el intervalo de 80 a 100 °C. Además, el material compuesto tiende a tener una buena apariencia superficial. Estos resultados son sorprendentes, puesto que la presencia de grupos uretano en el MDI y/o MDI polimérico normalmente tiene un

efecto pequeño o nulo sobre la densidad de reticulaciones del polímero, lo cual podría aportar una resistencia mejorada a la formación de ampollas. La presencia de grupos uretano en el MDI y/o MDI polimérico también tiene poco efecto sobre su reactividad.

5 La composición curable incluye un componente polioliol y un componente poliisocianato. El componente polioliol incluye uno o más materiales como los que se describen con más detalle a continuación. El componente poliisocianato incluye un MDI o MDI polimérico, que se modifica para que contenga grupos uretano. Los constituyentes reactivos con isocianato del componente polioliol se seleccionan junto con los compuestos de isocianato en el componente poliisocianato, y junto con el índice de isocianato, tal que el peso molecular calculado entre reticulaciones en el polímero curado varía de 300 a 420, preferiblemente de 350 a 400. El peso molecular calculado entre reticulaciones  
10 tiene en cuenta la funcionalidad (número de grupos isocianato o reactivos con isocianato por molécula) y el peso equivalente de los poliisocianatos y materiales reactivos con isocianato, junto con el índice de isocianato, como sigue:

$$M_c = \frac{W_{pol} + W_{iso}}{\frac{W_{pol}(F_{pol} - 2)}{E_{pol} \times F_{pol}} + \frac{W_{iso,esteq}(F_{iso} - 2)}{E_{iso} \times F_{iso}} + \frac{W_{iso,exceso}(F_{iso} - 1)}{E_{iso}(F_{iso} + 1)}}$$

en la que:

15  $M_c$  es el peso molecular calculado entre reticulaciones;

$W_{pol}$  es el peso en gramos de todos los materiales reactivos con isocianato en el componente polioliol.  $W_{pol}$  incluye el peso de agua u otro agente de expansión reactivo con isocianato.

$W_{iso}$  es el peso en gramos de todos los compuestos de poliisocianato que se usan para preparar el componente poliisocianato.

20  $F_{pol}$  es la funcionalidad promedio en número (número de grupos reactivos con isocianato) por molécula de compuestos reactivos con isocianato en el componente polioliol. Se incluye agua en este cálculo y se asume que tiene una funcionalidad de dos. Para los fines de este cálculo se usan funcionalidades nominales.

$E_{pol}$  es el peso equivalente promedio, por grupo reactivo con isocianato, de todos los materiales reactivos con isocianato en el componente polioliol. El cálculo de  $E_{pol}$  tiene en cuenta el agua u otro agente de expansión reactivo  
25 con isocianato.

$W_{iso,esteq}$  es el peso de los compuestos de poliisocianato cuando el índice de isocianato es igual o inferior a 100. Si el índice de isocianato es superior a 100,  $W_{iso,esteq}$  es el peso de los compuestos de poliisocianato que es necesario para proporcionar un índice de isocianato de 100, es decir, un equivalente de grupos isocianato por equivalente de grupos reactivos con isocianato en el componente polioliol.

30  $E_{iso}$  es el peso equivalente promedio, por grupo isocianato, de todos los compuestos de poliisocianato en el componente poliisocianato.

$F_{iso}$  es la funcionalidad promedio en número (número de grupos isocianato por molécula) de compuestos de poliisocianato en el componente poliisocianato.

35  $W_{iso,exceso}$  es el peso de los compuestos de poliisocianato, si los hay, en exceso del necesario para proporcionar un índice de isocianato de 100.

Como se ha indicado por la fórmula anterior, la reticulación se forma como resultado de la presencia de compuestos de polioliol y/o isocianato que tienen una funcionalidad mayor de 2, y/o un índice de isocianato mayor de 1. De forma más típica, los materiales reactivos con isocianato contenidos en el componente polioliol, en el agregado, tendrán una funcionalidad promedio mayor de 2,0, preferiblemente, al menos 2,5 y, más preferiblemente, al menos 2,8. Los compuestos de poliisocianato contenidos en el componente isocianato tendrán, de forma típica una funcionalidad isocianato promedio de al menos 2,0, preferiblemente al menos 2,3 y más preferiblemente al menos 2,5.  
40

Por tanto, el componente polioliol incluye al menos un polioliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo, amino primario y/o amino secundario por molécula. Este polioliol tiene, preferiblemente, un peso equivalente de 31 a aproximadamente 160 por grupo hidroxilo y/o amino primario o secundario. Este polioliol tiene preferiblemente un peso  
45 equivalente de 31 a 120 y, más preferiblemente, de 31 a 100. Se puede utilizar una mezcla de estos polioles.

Ejemplos de polioles del tipo que se acaba de describir incluyen glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, alcoxilatos (en especial etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de los anteriores, y poliésteres que tienen un promedio de al menos tres grupos hidroxilo por molécula, teniendo en cada caso un peso equivalente como se ha descrito antes. Polioles preferidos  
50 incluyen glicerol; etoxilatos, y propoxilatos de glicerol; trimetilolpropano; etoxilatos y propoxilatos de trimetilolpropano

que tienen un peso equivalente de hasta 120, en especial hasta 100, y poliéster polioles formados en la reacción de un ácido dicarboxílico (o anhídrido) con trimetilolpropano y/o una mezcla de trimetilolpropano con etilenglicol y/o dietilenglicol.

5 También es posible incluir en el componente polioliol un polioliol de mayor peso equivalente. Este polioliol de mayor peso equivalente tiene un peso equivalente de 161 hasta 2000. Preferiblemente, tiene un peso equivalente de 1000 a 1800. Este polioliol de mayor peso equivalente puede contener tan pocos como dos y tantos como aproximadamente 8 grupos hidroxilo, amino primario y/o secundario por molécula. Ejemplos de polioles de este tipo incluyen poliéster polioles y, preferiblemente poliéter polioles. Un poliéter polioliol de este tipo puede tener un homopolímero de óxido de propileno, un copolímero al azar de óxido de propileno y hasta un 30% en peso de óxido de etileno, o un poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno.

10 El polioliol de mayor peso equivalente, si está presente, constituye preferiblemente como máximo de 5 a 35%, y aun más preferiblemente, de 15 a 35% del peso total de los polioles en el componente polioliol.

En el agregado, los polioles en el componente polioliol tienen preferiblemente un peso equivalente promedio de 60 a 200, más preferiblemente de 65 a 120 y, aun más preferiblemente, de 70 a 100, y una funcionalidad de 2,5 a 3,2.

15 El componente polioliol también contiene una carga en forma de partículas. La "carga" aquí se diferencia de la fibra porque tiene una relación de aspecto menor de 3,0 y, preferiblemente, menor de 2,0. La carga está en forma de partículas que tienen, de forma preferida, una dimensión más larga de 50 nm a 1 mm. Las partículas de la carga tienen, de forma preferida, una dimensión más larga de 1 micrómetro a 500 micrómetros. Las partículas de la carga están elaborados en un material inorgánico u orgánico que es térmicamente estable (es decir, no sufre cambio en el estado físico o se ve involucrado en reacciones químicas) a las temperaturas de procesamiento encontradas durante la etapa de curado. Ejemplos de cargas adecuadas incluyen carbonato de calcio, talco, wollastonita, diversas arcillas, vidrio molido, negro de carbono, dióxido de titanio, óxido de hierro, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y similares. El carbonato de calcio es una carga preferida.

20 La cantidad de carga en forma de partículas varía de 10 a 60% de los pesos combinados del componente polioliol y el componente poliisocianato. Una cantidad preferida varía de 10 a 50%.

El componente polioliol puede contener diversos ingredientes opcionales. Estos incluyen un agente de expansión, un tensioactivo de silicona, un agente humectante, uno o más catalizadores de reacción, y similares.

30 El agente de expansión es preferiblemente agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono gaseoso y/u otro compuesto que genere dióxido de carbono en las condiciones de curado. Ejemplos de los citados otros compuestos incluyen determinados carbamatos y mezclas de bicarbonato/ácido cítrico. Se prefiere el agua. Este constituye, de forma adecuada, de 0,25 a 2% en peso de la composición de polioliol, menos la carga en forma de partículas.

35 El tensioactivo de silicona, si está presente, es adecuadamente uno del tipo organosilicona. Son útiles una amplia diversidad de tensioactivos de organosilicona, incluyendo los comercializados por Momentive Performance Materials con la marca Nixax™ o los comercializados por Evonik con la marca Tegostab™, o los comercializados por Air Products con la marca Dabco™. Ejemplos específicos incluyen los tensioactivos Nixax™ L-6900, Tegostab™ B 1048 B-8462, B8427, B8433 y B-8404 y Dabco™ DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098. Este constituye adecuadamente hasta aproximadamente 2,5 por ciento del peso de la composición de polioliol, menos la carga en forma de partículas. Una cantidad preferida varía de 0,25 a 1,5%.

40 Un ingrediente preferido en el componente polioliol es un agente humectante, puesto que la presencia del agente humectante puede reducir de forma significativa la viscosidad del componente polioliol totalmente formulado, después de la adición de las cargas. Agentes humectantes adecuados incluyen ciertos poliésteres ácidos y sales de amonio de copolímeros ácidos, como los comercializados por BykUSA con las marcas BYK W985 y BYK W969. Los agentes humectantes se usan por lo general en cantidades que varían de aproximadamente 0,25 a 3, preferiblemente, de 0,5 a 2 por ciento en peso de la carga en forma de partículas. Se prefiere que la viscosidad del componente polioliol, incluyendo la carga en forma de partículas, no sea mayor de 100.000 mPa·s a 23 °C. Una viscosidad preferida no es mayor de 50.000 mPa·s a 23 °C.

45 Catalizadores adecuados incluyen compuestos de amina terciaria y compuestos organometálicos, en especial carboxilatos de estaño y compuestos de estaño tetravalente. Catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(óxido-2,1-etanodiol)bis, trietilen diamina, pentametil dietilen triamina, dimetil ciclohexil amina, N-cetil-N,N-dimetil amina, N-coco-morfolina, N,N-dimetil aminometil-N-metil etanol amina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bis(aminoetil) éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, (N,N-dimetil) amino-etoxi etanol, N,N,N',N'-tetrametil hexano diamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, N,N-dimorfolinodietil éter, N-metil imidazol, dimetil aminopropil dipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilamino bis (propilamina),

(dimetil(aminoetoxietil))((dimetilamina)etil)éter, tris(dimetilamino propil) amina, dicitclohexil metil amina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil) amina, 1,2-etileno piperidina y metil-hidroxietyl piperazina.

5 Ejemplos de catalizadores de estaño adecuados incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimercapuro de dibutil estaño, dialquilmercapto ácidos de dialquil estaño, óxido de dibutil estaño, dimercapuro de dimetil estaño, diisooctilmercaptopacetato de dimetilestaño y similares.

Los catalizadores se usan por regla general en cantidades pequeñas. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador usada puede ser de 0,0015 a 5, preferiblemente de 0,01 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de polioli o mezcla de polioli.

10 El componente poliisocianato incluye metano difenildiisocianato (MDI) y/o un MDI polimérico, al menos parte del cual ha sido modificado para que contenga grupos uretano. "MDI polimérico", significa una mezcla de MDI con polimetileno polifenilisocianatos que contienen al menos tres grupos fenilisocianato. Un MDI polimérico puede tener un contenido en isocianato de 26 a 32% en peso y una funcionalidad isocianato de 2,1 a aproximadamente 3,0. El MDI puede ser bien el isómero 2,4' o bien el 4,4', o una mezcla de ambos. El MDI puede estar modificado con uniones carbodiimida, uretonimina o biuret. Por ejemplo, los productos denominados "MDI líquidos", que tienen uniones uretonimina y un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 140-150 se pueden usar como componente MDI.

20 El MDI y/o MDI polimérico está modificado para que contenga grupos uretano. Esto se lleva a cabo haciendo reaccionar un polioli con un exceso del MDI y/o MDI polimérico. El polioli tiene, de forma adecuada, un peso equivalente de 31 a 2000, preferiblemente de 60 a 500 y más preferiblemente de 60 a 160, y puede contener de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula. Se pueden usar mezclas de polioles adecuados para este propósito incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilen glicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, alcoxilatos (en especial etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de los anteriores, y poliésteres que tengan una media de al menos dos, preferiblemente de 2 a 3, grupos hidroxilo por molécula.

25 Es suficiente modificar solo una pequeña proporción de las moléculas de MDI y/o MDI polimérico para que contengan grupos uretano. Tan poco como aproximadamente 2 por ciento en moles de las moléculas de poliisocianato pueden contener grupos uretano. Se prefiere que al menos un 3 por ciento en moles de las moléculas de poliisocianato contengan grupos uretano, aunque hasta un 100 por ciento en moles de las moléculas de poliisocianato pueden estar modificadas para contener grupos uretano, se prefiere que no más de aproximadamente un 25 por ciento en moles, más preferiblemente, no más de aproximadamente un 15 por ciento en moles de los compuestos de poliisocianato contengan grupos uretano.

30 A menudo, es conveniente introducir grupos uretano únicamente en una porción del MDI y/o MDI polimérico, y mezclar el MDI y/o MDI polimérico modificado con el uretano resultante con más MDI y/o MDI polimérico. Así, por ejemplo, se puede hacer reaccionar MDI con un polioli para producir un intermedio que contenga un grupo uretano que, a continuación, se mezcla con más MDI y/o MDI polimérico. Esta es una forma conveniente de preparar una mezcla de poliisocianato que contenga solo una pequeña proporción de moléculas modificadas con uretano. Una mezcla de isocianato preferida es un MDI modificado con grupos uretano mezclado con MDI polimérico.

35 Los compuestos de poliisocianato en el componente poliisocianato tienen, preferiblemente, en el agregado, un contenido en isocianato de 23 a 32 por ciento en peso, preferiblemente de 25 a 30 por ciento en peso, y una funcionalidad media de 2,3 a 3,0 grupos isocianato por molécula, preferiblemente de 2,5 a 2,8 grupos isocianato por molécula.

40 Un poliisocianato especialmente preferido se prepara haciendo reaccionar MDI o un MDI "líquido" con un diol tal como dipropilenglicol o tripropilenglicol hasta un contenido en isocianato de aproximadamente 20-27% y, a continuación, diluyendo el prepolímero resultante con MDI polimérico hasta un contenido en isocianato de 25 a 30 por ciento en peso y una funcionalidad promedio de 2,5 a 2,8 grupos isocianato por molécula.

45 El componente poliisocianato contiene opcionalmente un tensioactivo de organosilicona. El tensioactivo constituye adecuadamente de 0,25 a 5, preferiblemente de 0,5 a 2,5 por ciento del peso total del componente poliisocianato. Tensioactivos de organosilicona adecuados incluyen los descritos antes.

50 Se prepara un material compuesto de acuerdo con la invención mezclando el componente polioli y el componente poliisocianato para formar una composición curable, humectando las fibras con la composición curable y distribuyendo las fibras humectadas sobre una forma o en un molde en el que se cura la composición curable.

La proporción en peso de fibras a composición curable adecuada es tal que el material compuesto contenga de aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de las fibras.

55 Las fibras pueden ser de cualquier material que sea térmica y químicamente estable en las condiciones de la reacción de curado. Por lo general, se prefieren fibras de vidrio, basándose en el coste y disponibilidad, pero fibras de boro, fibras de carbono, fibras poliméricas de alto punto de fusión y similares son todas útiles. Las fibras pueden

estar revestidas, si se desea, con un agente de apresto, un agente de acoplamiento u otro revestimiento útil. Las longitudes de las fibras varían adecuadamente de aproximadamente 0,6 cm (¼ pulgada) a 30 cm (12 pulgadas). Una longitud preferida varía de 2,54 a 10,2 cm (1 a 4 pulgadas).

5 Las funciones de humectación y distribución se pueden llevar a cabo juntando el componente polioliol, el componente poliisocianato y las fibras y distribuyendo la mezcla curable resultante sobre una forma o sobre un molde. La composición curable humecta las fibras en el cabezal de mezcla o en el trayecto a la superficie de la forma o del molde, de modo que las fibras estén al menos parcialmente humectadas con la composición curable antes de que lleguen a la superficie de la forma o molde.

10 Los componentes polioliol y poliisocianato se mezclan de forma adecuada en proporciones de mezcla suficientes para proporcionar un índice de isocianato de aproximadamente 80 a aproximadamente 300. Un índice de isocianato preferido es al menos 100 y, no mayor de 150. Un índice de isocianato especialmente preferido varía de 100 a 125.

15 Las fibras humectadas se pueden distribuir mediante vertido o pulverización. En un proceso de vertido, las fibras humectadas sencillamente se vierten o inyectan sobre la superficie de la forma o molde. En un proceso de pulverización, las fibras y la composición curable se pulverizan sobre la forma o molde. En algunas realizaciones, las fibras y la composición curable se pulverizan por separado pero al mismo tiempo, siendo las direcciones de pulverización tales que las fibras quedan humectadas a medida que se desplazan hacia la forma o molde. En estos casos, se puede usar una corriente de gas para impulsar las fibras en la composición curable que sale del cabezal de mezcla. De forma alternativa, las fibras y la composición curable pueden combinarse en un cabezal de mezcla y pulverizarse conjuntamente. En cualquier caso, las fibras quedan humectadas por la composición curable y, a  
20 continuación, se ponen en contacto con la forma o el molde.

Un tipo preferido de cabezal de mezcla incluye un mezclador de impacto de alta presión, por medio del cual los componentes polioliol y poliisocianato se ponen en contacto y rápidamente se mezclan y se ponen en contacto con las fibras. Las fibras pueden ser alimentadas en forma de bobinados continuos que se cortan en las longitudes  
25 deseadas inmediatamente antes de ser introducidos en el cabezal de mezcla. Cabezales de mezcla de estos tipos están disponibles de forma comercial. Estos incluyen los cabezales de mezcla "LFI" que están disponibles de Krauss-Maffei.

Una vez aplicadas las fibras humectadas a la forma o molde, se cura la composición curable para formar un polímero de poliuretano o poliuretano-urea. Normalmente es deseable llevar a cabo la etapa de curado a una temperatura elevada, tal como de 50 a 120 °C. La forma o molde junto con las fibras humectadas aplicadas se  
30 calientan en este caso conjuntamente hasta la temperatura de curado. Es habitual precalentar la forma o molde hasta la temperatura de curado. El material se cura sobre la forma o en el molde el tiempo suficiente para que pueda desmoldearse sin deformación permanente o daño a la pieza. Son posibles tanto un curado en molde cerrado como un curado en molde abierto. La etapa de curado requiere por lo general de 0,5 a 20 minutos, dependiendo de la formulación particular (incluyendo la selección y cantidad de catalizador) y la temperatura de curado. Si está  
35 presente un agente de expansión en la composición de curado, la composición de curado se expandirá durante la etapa de curado y formará un material compuesto celular.

El procedimiento de esta invención es adecuado para la producción de estructuras multiestratificadas. Con frecuencia es deseable producir piezas que tengan una superficie muy suave y/o coloreada. Esto se puede realizar de acuerdo con la invención aplicando en primer lugar una composición de revestimiento en polvo, de pintura en el  
40 molde, de película termoplástica y/o de revestimiento en gel y a continuación distribuyendo fibras humectadas sobre la forma o molde como se ha descrito antes. Un revestimiento en polvo, una pintura en el molde y/o un revestimiento de gel se pueden curar de forma simultánea o secuencial con el curado de la composición curable de la invención, dependiendo del tiempo que se deje transcurrir entre la aplicación de las diversas capas sobre la forma o molde. En un curado simultáneo, las condiciones de curado se seleccionan en este caso para permitir que se curen ambas  
45 capas.

También se puede aplicar una superficie vista después de que se cura la composición curable de la presente invención, usando tecnologías tales como procesos de revestimiento por inyección a alta presión en molde o mediante procedimientos habituales de pintado o revestimiento después del desmoldeo.

50 También es posible introducir otras capas en la estructura multiestratificada, además de, o en lugar del revestimiento en polvo, la pintura en el molde, la película termoplástica y/o el revestimiento de gel. Por ejemplo, se pueden interponer una o más capas adicionales entre una capa de superficie vista y la capa de poliuretano o de poliuretano-urea reforzada con fibra. De forma alternativa, o además de ella, se pueden aplicar una o más capas adicionales por encima de la capa de poliuretano y/o poliuretano-urea reforzada con fibra.

55 Un material compuesto multiestratificado específico de interés incluye una superficie vista que puede ser un revestimiento en polvo curado, una pintura en el molde curada, una película termoplástica y/o un revestimiento de gel curado; una capa de barrera sustancialmente no celular por encima de la superficie vista, y una fibra reforzada, opcionalmente una capa de poliuretano o poliuretano-urea opcionalmente celular, por encima de la capa de barrera.

Cualquiera o cada una de la capa de barrera y la capa de poliuretano o poliuretano-urea reforzadas con fibra puede ser aplicada de acuerdo con la invención.

Como antes, todas las capas en cualquiera de tales estructuras multiestratificadas pueden ser curadas de forma simultánea o secuencial.

- 5 El procedimiento es adecuado para la producción de piezas tales como paneles para carrocerías tales como paneles para carrocerías de automóviles y camiones, cascos de botes y embarcaciones individuales; carrocerías de vehículos todoterreno; tablas de windsurf, carrocerías de carritos de golf; carcasas de equipos electrónicos y similares. La buena estabilidad térmica del polímero de poliuretano o de poliuretano-urea reforzado con fibra hace que las piezas sean útiles incluso en aplicaciones en las que estas estarán expuestas regularmente a temperaturas de hasta 100 °C. Por tanto, las piezas son útiles en, y en las proximidades de vanos motor de vehículos tales como embarcaciones individuales, ATV, automóviles y similares.

15 Una inadecuada estabilidad térmica en el material compuesto puede manifestarse por sí misma mediante la formación de ampollas cuando el material compuesto es expuesto a temperaturas elevadas. Se cree que la formación de ampollas está causada por la generación y/o liberación de gases en la composición cuando es expuesta a temperaturas elevadas. La tendencia de un material compuesto a formar ampollas se puede evaluar sumergiendo el material compuesto en agua a 80 °C durante 100 horas. La presencia de ampollas o burbujas se evalúa mediante inspección visual de la superficie del material compuesto.

20 La composición de la invención es sorprendentemente resistente a la formación de ampollas en esta prueba. Por razones que no se comprenden bien del todo, se ha encontrado que la presencia de grupos uretano en el componente poliisocianato contribuye de forma muy significativa a la resistencia a la formación de ampollas en esta prueba. Este fenómeno no es fácilmente explicable. La presencia de estos grupos uretano no conduce a grandes cambios en la funcionalidad del isocianato, el peso equivalente del isocianato o  $M_c$ . Además, podría esperarse que los pequeños cambios que se pueden conseguir por la selección del poliisocianato modificado con uretano aumenten el valor de  $M_c$ , en lugar de reducirlo. Normalmente, lo esperado es que un aumento de  $M_c$  haga al material compuesto menos resistente a altas temperaturas; por tanto, la resistencia mejorada a la formación de ampollas es bastante inesperada.

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

**Ejemplos 1-4 y Muestras comparativas A-E**

- 30 Se forman dos componentes polioliol mezclando los ingredientes indicados en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Ingrediente	Componente polioliol A	Componente polioliol B
Mezcla de polioliol 1 <sup>1</sup>	96,8	0
Mezcla de polioliol 2 <sup>2</sup>	0	96,7
Tensioactivo de silicona	454 (1,00)	454 (1,00)
Agua	0,70	0,80
Agente humectante <sup>3</sup>	0,00	454 (1,00)
Catalizador de amina <sup>4</sup>	1,50	1,50
CaCO <sub>3</sub>	Variable	Variable
Índice de hidroxilo, mezcla	662	699

<sup>1</sup>Una mezcla de trioles de cadena corta y un poli(óxido de propileno)diol terminado en óxido de etileno de 3000 MW. La mezcla tiene una funcionalidad promedio de 2,87 y un índice de hidroxilo de 662. <sup>2</sup>Una mezcla de trioles de cadena corta y un poli(óxido de propileno)diol terminado en óxido de etileno de 3000 MW. La mezcla tiene una funcionalidad promedio de 2,86 y un índice de hidroxilo equivalente de 693. <sup>3</sup>BYK W969, de BYK USA. <sup>4</sup>Una mezcla de catalizadores de amina terciaria en un vehículo de glicerol/etilen glicol. Esta mezcla tiene un peso equivalente de 38,5 por grupo reactivo con isocianato y una funcionalidad promedio de aproximadamente 2.

Además, se preparan dos componentes isocianato. El componente poliisocianato A es un MDI polimérico que tiene una viscosidad de aproximadamente 200 mPa·s a 25 °C y que contiene 31% de grupos isocianato. Este tiene un

5 peso equivalente de isocianato de 135,5 y una funcionalidad isocianato de 2,7. El componente poliisocianato B es una mezcla de 79 partes de un MDI polimérico que tiene una funcionalidad isocianato de aproximadamente 2,85 y una viscosidad de aproximadamente 600 mPA·s a 25 °C, y que contiene 30,3% de grupos isocianato, 20 partes de un prepolímero de MDI y tripropilenglicol que contiene 23,3% de grupos isocianato y 1 parte de un tensioactivo de silicona. Excluyendo el tensioactivo, el componente poliisocianato B tiene un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 145,4 y una funcionalidad isocianato promedio de aproximadamente 2,6.

10 Las partes del material compuesto se preparan a partir de Polioles A y B y componentes Poliisocianato A y B como se indica a continuación, procesando las mismas a través de una máquina RS1640 LFI Modula de Krauss-Maffei Rimstar equipada con un cabezal de mezcla LFI MK 30/36. Este equipo lleva bobinados de fibra de vidrio al cabezal de mezcla y los corta en longitudes especificadas 2,54 cm (1 pulgada) o 10 cm (4 pulgadas) antes de humectar la fibra vidrio con los componentes polioliol y poliisocianato. La fibra de vidrio es P5249 de Saint Gobain. La máquina está equipada con una unidad dosificadora de polioliol de tipo pistón para manipular los polioles sin carga y con una unidad dosificadora tipo bomba para manipular los polioles con carga. Las temperaturas de los componentes polioliol y poliisocianato son 22-25 °C. El índice de isocianato es 110 en todos los casos. La mezcla producida en el cabezal de mezcla se vierte a un molde precalentado (80 °C) adecuado para producir piezas de 3 mm de espesor que tienen una gran superficie plana y se curan a 80 °C. El tiempo de desmoldeo es de 10 minutos, salvo para la Muestra comparativa A, en la que es de 5 minutos.

Las formulaciones evaluadas de este modo son las siguientes:

**Tabla 2**

<u>Ejemplo/Muestra Comp. n.º</u>	<u>% de CaCO<sub>3</sub></u>	<u>% de fibra vidrio / longitud (cm)</u>	<u>Componente Polioliol</u>	<u>Componente poliisocianato</u>	<u>M<sub>c</sub></u>
A*	0	30/2,5	A	A	376
B*	20	30/2,5	A	A	376
C*	40	30/2,5	A	A	376
D*	20	30/2,5	B	A	372
E*	20	30/10	B	A	372
1	20	30/2,5	B	B	395
2	40	30/2,5	B	B	395
3	40	30/10	B	B	395
4	40	40/10	B	B	395

20 Después de que los materiales compuestos se desmoldean y enfrían hasta temperatura ambiente, se cortan muestras más grandes de cada uno de ellos para la prueba de estabilidad térmica. Las muestras de cada uno de los materiales compuestos se sumergen en agua a 80 °C durante 100 horas. A continuación, las muestras se extraen del agua y se inspeccionan visualmente para examinar si hay ampollas. Se calientan otras muestras en un horno a 100 °C durante 8 horas y se inspeccionan visualmente para examinar si hay ampollas. Otras muestras se envejecen a 35 °C y una humedad relativa del 95% durante 10 días, y luego se calientan en un horno a 100 °C durante 1 hora. Los resultados se indican en la tabla 3.

**Tabla 3**

Ejemplo/Muestra Comp. n.º	Prueba de agua caliente	Horno a 100 °C/1 hr	Muestras envejecidas húmedas (horno a 100 °C/1 hr)
A*	Sin ampollas	Sin ampollas	Buena superficie
B*	Sin ampollas	Sin ampollas	Formación de ampollas muy leve
C*	Ampollas	Sin ampollas	Ampollas
D*	Ampollas	Sin ampollas	Ampollas
E*	Ampollas	Ampollas	Ampollas
1	Sin ampollas	Sin ampollas	Formación de ampollas muy leve
2	Sin ampollas	Sin ampollas	Sin ampollas
3	Sin ampollas	Sin ampollas	Sin ampollas
4	Sin ampollas	Sin ampollas	S/D

5 Los resultados de la Tabla 3 muestran el efecto de la carga en forma de partículas y de la selección de polioli/isocianato sobre la estabilidad térmica. La muestra comparativa A no contiene carga en forma de partículas y no presenta ampollas en ninguna de las condiciones de prueba. La muestra comparativa B contiene solo un 20% en peso de carga en forma de partículas, y se comporta bien en todas las pruebas salvo en la prueba en horno después de envejecimiento en humedad, en la cual se aprecia cierta formación de ampollas. Cuando se aumenta la cantidad de carga en forma de partículas hasta el 40% en la Muestra comparativa C, se aprecia más formación de ampollas. Cada una de las Muestras comparativas A-C se prepara usando el componente polioli A y el componente poliisocianato A.

10 Las Muestras comparativas D y E contienen cada una 20% de la carga en forma de partículas. Estas son comparables a la Muestra comparativa B, salvo en los casos en los que el componente polioli es el componente polioli B. El cambio en el componente polioli de la Muestra comparativa B a la Muestra comparativa D aumenta en realidad en cierto modo la formación de ampollas. Las fibras más grandes en la Muestra comparativa B también aumentan la formación de ampollas.

15 Los Ejemplos 1-4 se preparan todos usando el componente polioli B y el componente poliisocianato B. El Ejemplo 1 contiene un 20% de la carga en forma de partículas y es directamente comparable con las Muestras comparativas B y D. Este se comporta de modo similar en la carga algo baja de carga en forma de partículas, a pesar de tener un valor de  $M_c$  ligeramente más bajo.

20 El Ejemplo 2 incluye un 40% de la carga en forma de partículas y un 30% de la fibra de vidrio, y es comparable a la Muestra comparativa C. La diferencia entre el Ejemplo 2 y la Muestra comparativa C es la selección del componente polioli (B frente a A) y el componente poliisocianato (B frente a A). Mientras que la Muestra comparativa C mostró una formación de ampollas significativa en algunas de las pruebas, el Ejemplo 2 no formó ampollas en absoluto en ninguna de las pruebas. Este resultado se atribuye a la selección del componente poliisocianato B. Mientras que el componente polioli B por sí mismo tiende a empeorar el comportamiento en estas pruebas (compárese la Muestra comparativa D con la Muestra comparativa B), se obtienen resultados muy buenos cuando el componente polioli B se combina con el componente poliisocianato B en el Ejemplo 2.

25 En el Ejemplo 3, la longitud de las fibras de vidrio se incrementa hasta 10 cm. Se ha apreciado que el aumento de la longitud de fibra conduce a una mayor formación de ampollas (compárese la Muestra comparativa E con la Muestra comparativa D). Sin embargo, el Ejemplo 3 se comporta de forma equivalente al Ejemplo 2. La selección del componente polioli B junto con el componente poliisocianato B es, por tanto, eficaz incluso bajo las condiciones más estrictas de mayor longitud de fibra.

30 El contenido en fibra se aumenta hasta un 40% en el Ejemplo 4, todavía con buenos resultados en las evaluaciones de formación de ampollas.

35 Se miden las propiedades mecánicas y térmicas en muestras cortadas de cada una de las Muestras comparativas A-E y de los Ejemplos 1-4. Los resultados se indican en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo/Muestra Comp. n.º	Módulo en flexión, MPa <sup>1</sup>	Energía de impacto de Charpy, kJ/m <sup>2</sup> ,	T <sub>g</sub> , °C <sup>2</sup>	Módulo de almacenamiento <sup>2</sup> , 80 °C, MPa
A*	8864	81,8	153	6621
B*	9890	80,2	143	4961
C*	11,574	107,1	150	6886
D*	8968	64,1	155	5822
E*	9885	99,1	16 (151)	5343
1	9762	66,8	172	7623
2	11,175	45,5	170	8549
3	10,660	87,4	172	9665
4	14,256	119,8	171	10,908

<sup>1</sup>UNI EN ISO 178. <sup>2</sup>T<sub>g</sub> y el módulo de almacenamiento se miden por DMA usando un dispositivo UNIVERSAL V 4.5A TA Instruments que funciona a una frecuencia de 1 Hz, y una velocidad de calentamiento de 3°C/min. T<sub>g</sub> es el máximo de la curva de tan δ.

- 5 Estos datos muestran que existe un aumento grande y significativo en la temperatura de transición vítrea con los ejemplos de la invención. Este aumento es grande e inesperado, puesto que el cambio en el componente poliisocianato es, si se predice que algo tiene un ligero efecto negativo sobre la temperatura de transición vítrea, debido al ligero incremento en M<sub>c</sub>. De forma similar, el módulo de almacenamiento a alta temperatura aumenta de forma muy sustancial, y sin coste significativo en el módulo en flexión o en la resistencia al impacto.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un material compuesto de poliuretano o poliuretano-urea reforzado con fibra que comprende distribuir fibras que están humectadas con una formulación formadora de poliuretano y/o de poliuretano-urea curable sobre una forma o molde y, seguidamente, curar la formulación curable sobre la forma o en el molde para formar un polímero de poliuretano o de poliuretano-urea curado reforzado con las fibras, en el que la formulación curable está formada mezclando un componente polioliol que incluye al menos un polioliol y al menos una carga en forma de partículas y un componente poliisocianato que incluye un MDI que contiene un grupo uretano o MDI polimérico, y en el que además (1) la carga en forma de partículas constituye de aproximadamente 10 a 60% en peso de la formulación curable y (2) el peso molecular calculado entre reticulaciones del poliuretano o poliuretano-urea curado varía de aproximadamente 300 a 420.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente poliisocianato incluye un tensioactivo de organosilicona.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que los polioles en el componente polioliol tienen un peso equivalente promedio de 65 a 120 y una funcionalidad de 2,5 a 3,2.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente polioliol incluye de 0,25 a 2 por ciento en peso de agua.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente polioliol incluye un agente humectante.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los compuestos de poliisocianato en el componente poliisocianato en el agregado tienen un contenido en isocianato de 25 a 30 por ciento en peso y una funcionalidad promedio de 2,3 a 3,0 grupos isocianato por molécula.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el componente poliisocianato incluye una mezcla de un MDI polimérico y un MDI modificado con uretano.
8. El procedimiento de la reivindicación 6 o 7, en el que de 3 a 25 por ciento en moles de los compuestos de poliisocianato en el componente poliisocianato están modificados con uretano.
9. Un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición curable se cura en la forma o en el molde a una temperatura de 50 a 120°C.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que a la superficie de la forma o molde se aplica una composición de revestimiento en polvo, de pintura en el molde, de película termoplástica o de revestimiento de gel, las fibras humectadas se pulverizan sobre la composición de revestimiento en polvo, de pintura en el molde, de película termoplástica o de revestimiento de gel, o sobre otra capa aplicada por encima de la composición de revestimiento en polvo, de pintura en el molde, de película termoplástica o de revestimiento de gel, y la composición curable se cura para formar una estructura multiestratificada que incluye una capa de una composición de revestimiento en polvo curada, de pintura en el molde curada, de película termoplástica curada o de revestimiento de gel curada.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que las fibras humectadas se pulverizan sobre una capa de composición de revestimiento en polvo, de pintura en el molde o de revestimiento de gel, o sobre otra capa aplicada por encima de la composición de revestimiento en polvo, de pintura en el molde o de revestimiento de gel, y la composición curable se cura de forma simultánea con la composición de revestimiento en polvo, de pintura en el molde o de revestimiento de gel.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una longitud de 2,54 cm a 10,2 cm.