

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 591**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/EP2011/072852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12097928**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11802045 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2665760**

54 Título: **Composición de PU de dos componentes con reticulación retardada**

30 Prioridad:

18.01.2011 DE 102011002809

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

21.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THIELE, LOTHAR;
JÜTTNER, WERNER y
OKAMOTO, OLIVER-KEI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 609 591 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

Composición de PU de dos componentes con reticulación retardada

- 5 La invención se refiere a una composición reticulable de dos componentes a base de poliuretanos que es adecuada como adhesivo y como aglutinante de matriz para adherir piezas constructivas compuestas hechas de materiales fibrosos y materiales de fibras. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de piezas compuestas de fibras de tales composiciones de dos componentes y fibras.
- 10 En el documento WO2004/029121 se describen adhesivos de PU de dos componentes que están compuestos de polioles a base de dioles y trioles que reticulan a través de poliisocianatos. Además, en los adhesivos están contenidas cantidades considerables de pigmentos, tales como ácido silícico de alta dispersión, cargas y tamiz molecular. No se describen polioles de alta funcionalidad para aumentar la densidad de la red. Como reticulantes se emplean isocianatos aromáticos. No se describe una adición de sustancias que ralenticen la reacción.
- 15 En el documento WO 2002/066572 se describen adhesivos de PU de dos componentes para materiales derivados de la madera que contienen hasta el 98 % de polioles oleoquímicos, del 1 al 7,5 % de un diol de bajo peso molecular con un número de OH entre 400 y 2.000 así como del 1 al 7,5 % de un poliol de tri- a pentafuncional, otros coadyuvantes y una resina, pudiendo reticular el adhesivo a través de poliisocianatos. Se emplean pigmentos. No se da una baja viscosidad de estos adhesivos.
- 20 En el documento EP 0794977 se describen adhesivos de PU de dos componentes que están compuestos de polioles, ácido silícico de alta dispersión, cargas y tamiz molecular, que reticulan a través de poliisocianatos aromáticos. Como polioles se emplean dioles y trioles. Se describen catalizadores habituales. No se describe una reticulación específicamente lenta.
- 25 Se sabe cómo adherir sustratos de plástico reforzados con fibra de vidrio. Ya que tales sustratos muestran una elevada estabilidad mecánica, es necesario que los correspondientes adhesivos puedan absorber asimismo fuerzas correspondientes. Son ejemplos de tales adhesiones la adhesión de piezas constructivas reforzadas con fibras para alas u otras piezas de montaje de aviones, la adhesión de piezas constructivas reforzadas con fibras en la industria naviera o la adhesión de piezas constructivas reforzadas con fibras para la producción de aspas para turbinas eólicas.
- 30 Estas piezas constructivas reforzadas con fibras contienen fibras y un aglutinante de matriz. Las exigencias mecánicas a estas piezas constructivas son elevadas. Se tienen que recibir grandes fuerzas de tracción, la sollicitación por vibraciones permanentes es alta y conduce a fatiga de materiales. Además, las influencias ambientales son grandes, se debe asegurar una estabilidad con grandes diferencias de temperatura así como propiedades constantes con humedad diferente. A este respecto, se sabe cómo producir tales piezas constructivas con aglutinantes epoxídicos de dos componentes. Los mismos muestran una excelente resistencia, pero tienen distintas desventajas en el procesamiento. Los componentes reaccionan con elevada exotermia, es decir, se debe controlar la temperatura de la mezcla de reacción. Con frecuencia son necesarias adicionalmente elevadas temperaturas de reticulación posterior para obtener una resistencia definitiva suficiente.
- 35 Los adhesivos de PU conocidos se describen para madera y adhesiones de metal, no se describe una adhesión o inclusión de materiales de fibras. Además, no se dan las exigencias de una elevada estabilidad mecánica que aparecen también con sollicitaciones naturales por el entorno. Los adhesivos del estado de la técnica están orientados a una adhesión estable y flexible a temperatura ambiente. Por este motivo, la temperatura de transición vítrea la mayoría de las veces es baja para conseguir una adhesión adecuada. Además deben presentar una elevada reactividad para una adhesión rápida. Pero esto conduce a que el periodo de aplicación para la adhesión de grandes superficies y piezas de trabajo es demasiado corto. Estos adhesivos tampoco son adecuados para rellenar grandes moldes uniformemente con los adhesivos, ya que debido a una reacción rápida no se consiguen materiales de matriz sin alteraciones.
- 40 Por este motivo, el objetivo de la presente invención es facilitar una composición de dos componentes a base de poliuretano que, como masa reticulada, posea una elevada estabilidad mecánica y que muestre una buena adherencia a los materiales de fibras que se van a incluir o a las piezas constructivas compuestas. Además, la composición debe presentar una baja viscosidad en condiciones de procesamiento y un largo periodo de aplicación, de tal manera que sea posible el llenado en un molde lleno de fibras y no se formen zonas heterogéneas reticuladas prematuramente.
- 45 La invención se resuelve mediante una composición de poliuretano de dos componentes reticulante compuesta de
- 50 - un componente A que contiene polioles, aditivos,
- 55 - un componente B que contiene del 100 al 65 % en peso de poliisocianatos aromáticos, del 0 al 35 % en peso de poliisocianatos alifáticos y del 0,1 al 3,0 % en peso de retardantes así como dado el caso aditivos,
- 60
- 65

presentando la composición mezclada una viscosidad (norma EN ISO 2555) de 100 mPas a 3000 mPas a 25 °C, determinándose la viscosidad inmediatamente después de la mezcla y presentando la composición reticulada una temperatura de transición vítrea (Tg) por encima de 50 °C (medida con DSC, norma DIN 11357) y un periodo de aplicación superior a 60 min, habiéndose de entender por periodo de aplicación el tiempo después del cual la viscosidad de una mezcla a 25 °C ha ascendido a más de 50.000 mPas.

Otro objeto de la invención es el uso de tales composiciones de PU de dos componentes para la unión de piezas de moldeo reforzadas con fibras. Otro objeto son mezclas de materiales de fibras y las composiciones de PU de dos componentes.

Como constituyentes de materiales compuestos son adecuados materiales fibrosos de alta resistencia conocidos. Los mismos pueden estar compuestos, por ejemplo, de fibras de vidrio; fibras sintéticas, tales como fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, fibras de poliimida o fibras de aramida; fibras de carbono; fibras de boro; fibras cerámicas oxidicas o no oxidicas, tales como fibras de óxido de aluminio/dióxido de silicio, fibras de carburo de silicio; fibras de metal, por ejemplo, de acero o aluminio; o de fibras naturales tales como lino, cáñamo o yute. Estas fibras pueden introducirse en forma de esteras, tejidos, géneros de punto, mallas, no tejidos o mechas. Se pueden usar también dos o más de estos materiales de fibras como una mezcla. Se pueden seleccionar fibras cortadas cortas, preferentemente fibras largas, en particular tejidos y mallas. Tales fibras, mallas y tejidos de alta resistencia son conocidos por el experto. Se emplean por ejemplo en la construcción aeronáutica, construcción naviera, construcción de vehículos o en otras piezas constructivas mecánicamente muy solicitadas.

Como poliisocianatos en el componente de isocianato son adecuados isocianatos polifuncionales. Preferentemente, los isocianatos contienen como media de 2 a 5, preferentemente hasta 4 grupos NCO. Son ejemplos de isocianatos adecuados isocianatos aromáticos tales como 1,5-naftilendiisocianato, 2,4- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), MDI modificado con carbodiimida, xililendiisocianato (XDI), m- y p-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros de tolulendiisocianato (TDI), 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquildifenil-metanodiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato; isocianatos alifáticos, tales como MDI hidrogenado (H12MDI), 1-metil-2,4-disocianato-ciclohexano, 1,12-diisocianatododecano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (IPDI), tetra-metoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de ácido graso dimérico, dicitlohexilmetanodiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, etilendiisocianato o bisisocianatoetiléster de ácido ftálico.

Se pueden emplear también prepolímeros de bajo peso molecular, es decir, oligómeros con varios grupos isocianato, por ejemplo, productos de reacción de MDI o TDI con dioles de bajo peso molecular tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o trietilenglicol. Estos oligómeros se obtienen con un exceso de poliisocianato monomérico en presencia de dioles. A este respecto, por norma general, el peso molecular de los dioles se encuentra por debajo de 1000 g/mol. Dado el caso, el producto de reacción se puede liberar de monómeros mediante destilación. Asimismo son adecuados difenilmetanodiisocianatos licuados que contienen carbodiimida o MDI en bruto. Como isocianatos alifáticos son adecuados isocianuratos, carbodiimidias y biurets de isocianatos, en particular de HDI o IPDI. Preferentemente, la mezcla de los poliisocianatos debe ser fluida a temperatura ambiente.

En una forma de realización de la invención es necesario que se empleen mezclas de poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Si están contenidas cantidades demasiado grandes de isocianatos alifáticos, la estabilidad mecánica del polímero reticulado es demasiado baja. Si la parte de los isocianatos aromáticos es demasiado alta, tales mezclas pueden reticular demasiado rápidamente, no es posible un llenado homogéneo de los moldes. A este respecto, la cantidad debe ascender a del 99,9 al 65 % de poliisocianatos aromáticos y del 0,1 al 35 % de poliisocianatos alifáticos, debiendo ascender la suma de los isocianatos al 100 %. Otra forma de realización emplea exclusivamente isocianatos aromáticos, a este respecto están contenidos preferentemente al menos el 35 % en peso de isocianatos con grupos de diferente reactividad. Son ejemplos de esto 2,4-MDI, 4,4'-MDI o mezclas correspondientes.

La composición de PU de dos componentes de acuerdo con la invención tiene una baja viscosidad. También el componente de polioliol debe presentar una baja viscosidad. El componente de polioliol debe contener polioles polifuncionales. Es ventajoso que el componente de polioliol contenga también polioles hidrófobos. Son polioles adecuados, por ejemplo, compuestos polihidroxílicos líquidos con, en promedio, de dos a diez grupos hidroxilo por molécula.

Son ejemplos de tales polioles hidrófobos polibutadienos con funcionalidad OH, tal como se pueden obtener por ejemplo con el nombre comercial "Poly-bd", se pueden emplear para las composiciones de acuerdo con la invención como polioles hidrófobos.

Pero se pueden usar también polioles hidrófobos de origen oleoquímico. Por polioles oleoquímicos se entiende polioles a base de aceites y grasas naturales, por ejemplo, los productos de reacción de sustancias grasas epoxidadas con alcoholes mono-, di- o polifuncionales o ésteres de glicerol de ácidos grasos de cadena larga que

están sustituidos al menos en parte con grupos hidroxilo. Tales poliolésteres pueden prepararse por ejemplo mediante apertura completa de anillo de triglicéridos epoxidados en los que se ha llevado a cabo la apertura del anillo con obtención de los enlaces éster. Como alcoholes para la apertura de anillo de los triglicéridos epoxidados se pueden emplear metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-etilhexanol, alcoholes grasos con de 6 a 22 átomos de C, ciclohexanol, alcohol bencílico, 1,2-etanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol así como compuestos hidroxilados que contienen grupos éter, tales como alquilglicoles o glicoles oligoméricos así como glicerol oligoméricos.

Otro grupo de polioles oleoquímicos son productos de apertura de anillo y transesterificación de ésteres de ácidos grasos epoxidados de alcoholes inferiores, es decir, de metil-, etil-, propil- o -butilésteres de ácidos grasos epoxidados. En este caso se prefieren los productos de apertura de anillo o transesterificación con alcoholes de la funcionalidad 2 a 4, en particular los productos de reacción con etilenglicol, propilenglicol, etilenglicoles oligoméricos, propilenglicoles oligoméricos, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol. Gracias a la hidrogenación del grupo éster se puede ampliar la funcionalidad.

Otro grupo de polioles necesarios de acuerdo con la invención son polioles de mayor funcionalización con 3 a 14 grupos OH, en particular 4 a 9 grupos OH. Estos polioles aumentan la densidad de reticulación de los polímeros y dan una resistencia mejorada. A este respecto se puede tratar de mezclas de polioles. Estos polioles son diferentes de los polioles hidrófobos que se han mencionado anteriormente.

Los ejemplos de tales polioles son alcoholes de azúcar que presentan una cantidad correspondiente de grupos OH, en particular tetritoles, pentitoles o hexitoles o aquellos a base de disacáridos. Se pueden emplear también los correspondientes azúcares, sin embargo, en particular se trata de los alcoholes de azúcar hidrogenados. Son ejemplos sorbitol, inositol, manitol, treitol, eritritol, adonitol, arabitól, ribitol, xilitol, dulcitol, ribosa, xilosa, lixosa, glucosa, galactosa, manosa, alosa, altrosa, gulosa, idosa, talosa, fructosa, sorbosa, psicosa, tegatosa, desoxirribosa, glucosamina, galactosamina, ramnosa, digitoxosa, sacarosa, lactosa, trehalosa, maltosa, celobiosa, melibiosa, gestiobiosa, rutinosa. Se pueden emplear también los correspondientes productos de etoxilación y propoxilación con hasta 15 unidades de óxido de alquileno.

Dado el caso se pueden emplear también polioles con 4, 5 o 6 grupos OH que presentan al menos un grupo amino terciario. Son ejemplo de esto productos de reacción propoxilados o etoxilados de diaminas o triaminas C₃ a C₆. En particular son adecuados productos de etoxilación y propoxilación de etilendiamina.

El peso molecular de polioles de mayor funcionalidad adecuados puede ascender a de 120 a 3000 g/mol, en particular de 250 a 2.000 g/mol.

Se pueden emplear también poliolésteres. Son ejemplos de esto productos de reacción de alcoholes de funcionalidad 3 a 6 que se pueden preparar mediante reacción con óxido de etileno u óxido de propileno, por ejemplo polipropilenglicoles. Otro grupo de poliolésteres adecuados son los politetrametilenglicoles que se pueden preparar, por ejemplo, mediante la polimerización ácida de tetrahidrofurano. A este respecto, el peso molecular de estos poliolésteres se encuentra en general entre 200 y 6.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 300 a 3.000 g/mol.

Estos polioles de mayor funcionalización pueden presentar pesos equivalentes de 30 a 400 g/equiv., preferentemente de 50 a 300 g/equiv., a este respecto, el peso molecular se encuentra aproximadamente por encima de 500 y por debajo de 1.500 g/mol. La funcionalidad media de los polioles en el componente A debe ascender en promedio a de 2,2 a 5, en particular más de 2,5 a 4. Se pueden emplear también mezclas, pudiendo contener constituyentes individuales una cantidad diferente de grupos OH. Los distintos polioles están disponibles en el mercado.

Los polioles de mayor funcionalidad llevan habitualmente grupos OH. Sin embargo, en otra forma de realización también es posible que estén presentes al menos en parte también grupos -SH o -NHR como grupos funcionales reactivos. Sin embargo, en una forma de realización preferente, compuestos que presentan grupos amino primarios, secundarios o terciarios no están contenidos en una composición adecuada de acuerdo con la invención.

Además pueden estar contenidas dado el caso también partes de hasta el 10 % en peso de dioles. A este respecto se puede tratar de poliesterdioles. Como poliesterdioles son adecuados aquellos con un peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 1.500 g/mol. Así se pueden usar por ejemplo poliolésteres que se producen mediante reacción de alcoholes de bajo peso molecular con lactonas o mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con dioles. Tales poliolésteres son conocidos por el experto en la materia. Pero pueden estar contenidos también dioles C₂ a C₁₀ o copolímeros de óxido de etileno y/o propileno con un peso molecular por debajo de 1.000 g/mol.

Las composiciones de PU de dos componentes de acuerdo con la invención pueden contener además coadyuvantes que se añaden mediante mezcla preferentemente por completo o en parte al componente de polioliol. Por esto se entiende sustancias que se añaden por norma general en cantidades pequeñas para modificar las propiedades del adhesivo en la dirección deseada, por ejemplo, viscosidad, comportamiento de humectación, estabilidad, velocidad

de reacción, formación de burbujas, capacidad de almacenamiento o adherencia y también para adaptar las propiedades del uso al fin de aplicación. Son ejemplos de coadyuvantes agentes de nivelado, retardadores de la reacción, agentes de tixotropía, catalizadores, agentes de protección frente al envejecimiento, colorantes, desecantes, resinas y/o humectantes.

Se pueden emplear también catalizadores. Como catalizadores se emplean los compuestos organometálicos habituales conocidos en la química de poliuretanos tales como, por ejemplo, compuestos de hierro o incluso en particular de estaño. En particular se pueden emplear como catalizadores aminas terciarias o amidinas, dado el caso en combinación con los compuestos de estaño que se han mencionado anteriormente. Sin embargo, una forma de realización preferente de la composición de PU de dos componentes de acuerdo con la invención está exenta de tales sustancias catalizadoras.

Además, la composición de acuerdo con la invención puede contener, dado el caso, adicionalmente estabilizantes. En el sentido de la presente invención, por estabilizantes se ha de entender antioxidantes, estabilizantes UV o estabilizantes frente a hidrólisis. Son ejemplos de esto los fenoles impedidos estéricamente y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos y/o aminas del tipo "HALS" (*Hindered Amine Light Stabilizer*) disponibles en el mercado.

También es posible que estén contenidas pequeñas cantidades de plastificantes, pastas colorantes, tamices moleculares, pigmentos o cargas. Pero la cantidad de tales constituyentes debe encontrarse por debajo del 15 % en peso. Preferentemente, la cantidad de las cargas y de los pigmentos debe estar por debajo del 2 % en peso. En particular no están contenidos pigmentos, tamices moleculares, cargas y/o plastificantes. La composición de acuerdo con la invención preferentemente no debe contener disolventes orgánicos. Como desecantes se pueden emplear también compuestos líquidos que recogen la humedad durante el almacenamiento.

Además pueden estar contenidas dado el caso resinas. A este respecto se puede tratar de resinas naturales o de resinas sintéticas. Una forma de realización particular emplea resinas que contienen grupos OH, en particular con varios grupos OH. Estos pueden reaccionar entonces también con los isocianatos. En una forma de realización preferente, la cantidad puede ascender a entre el 5 y el 30 % en peso.

Los aditivos se seleccionan de tal manera que no establecen reacciones o reacciones secundarias con los isocianatos, al menos no durante la reacción de reticulación.

Como retardante en el sentido de la presente invención se entiende sustancias que ralentizan la reacción entre grupos OH y NCO. Para esto son adecuados compuestos de efecto ácido, por ejemplo, ácidos carboxílicos orgánicos o inorgánicos, cloruros de ácido, sales inorgánicas ácidas u otros compuestos orgánicos ácidos. Los mismos deben estar contenidos en cantidades del 0,05 a 3,0 % en peso.

Los ácidos orgánicos que se deben usar de acuerdo con la invención como retardantes son aquellos que presentan, por ejemplo, un intervalo de pK entre 2,8 y 4,5, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ascórbico, ácido benzoico, ácido o-hidroxibenzoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico, ácido adípico, ácido succínico, ácido málico, ácido acetilsalicílico, alanina, β -alanina, ácido 4-amino-butírico, glicina, ácido láctico, sarcosina, serina. Pero se puede emplear también ácido fórmico, ácido acético, ácido monoclórico o dicloroacético, ácidos 2,4- o 2,6-diclorofenilacético; ácido fosfórico, hidrogenofosfatos; intercambiadores catiónicos poliméricos con grupos carboxi o con grupos ortofosfato; cloruro de litio, 4-toluilensulfonilisocianato o cloruros de ácido de los ácidos carboxílicos que se han mencionado anteriormente. A este respecto se pueden usar los compuestos que se han mencionado anteriormente en solitario así como en mezclas.

Una composición de acuerdo con la invención puede contener como componente A del 5 al 40 % en peso de polioles hidrófobos, en particular polioles oleoquímicos, del 50 al 90 % en peso de polioles trifuncionales y de mayor funcionalidad con un peso de equivalentes de 30 a 400 g/equiv., del 0 al 10 % en peso de dioles con peso de equivalentes de 30 a 500 g/equiv., así como del 0,05 al 10 % en peso de aditivos. A este respecto, una forma de realización preferente debe contener en particular hasta el 5 % de desecantes líquidos. Otra forma de realización preferente debe contener partes de aceite de ricino y/o polipropilenglicol. A este respecto, la suma de los porcentajes del componente de poliol debe dar en cada caso el 100 %.

En el componente de isocianato B deben estar contenidos del 65 al 100 % en peso de poliisocianatos aromáticos así como del 0 al 35 % en peso de isocianatos alifáticos y del 0 al 3 % en peso de al menos un retardante. En particular están contenidos en exclusiva isocianatos aromáticos, por ejemplo, con grupos NCO de diferente reactividad. La relación de los grupos isocianato contenidos en el componente de isocianato a los grupos OH contenidos en el componente de poliol por norma general se encuentra en el intervalo de la equivalencia, siendo apropiado, en vista de la humedad existente en la superficie, un ligero exceso de grupos isocianato. La relación NCO/OH debe encontrarse entre 0,90:1 y 1,5:1, en particular de 1,0:1 a 1,2:1.

Para la preparación de la composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la invención se prepara en primer lugar el componente de poliol. Para esto se pueden mezclar los polioles líquidos, a continuación dado el

caso se deben disolver las partes sólidas en la mezcla. Esto se puede respaldar también mediante calentamiento. A continuación se añaden mediante mezcla y se dispersan los coadyuvantes. A este respecto se debe mantener bajo el contenido de humedad, por ejemplo, se puede reducir el agua mediante el uso de desecantes tales como zeolitas o mediante secado al vacío. Se pueden añadir mediante mezcla coadyuvantes inertes también en parte al componente de isocianato. Los dos componentes se almacenan por separado hasta su aplicación. Para la aplicación, estos dos componentes se mezclan uno con otro de forma en sí conocida y se aplica la mezcla sobre los sustratos que se van a adherir.

Para posibilitar una aplicación de acuerdo con la invención, una composición de PU de dos componentes de acuerdo con la invención presenta una viscosidad en forma mixta de 100 a 3000 mPas (medida con Brookfield RTV, norma DIN ISO 2555), medida a una temperatura de entre 20 y 60 °C. En particular, la viscosidad debe ascender a de 100 a 1500 mPas, preferentemente por debajo de 1.000 mPas medida a de 20 a 40 °C. A este respecto se puede aplicar la composición de PU de dos componentes de acuerdo con la invención a estas temperaturas. La viscosidad se debe determinar inmediatamente después de la mezcla, por ejemplo, hasta 2 min después de la mezcla, debido a la reacción incipiente de reticulación aumenta lentamente.

La composición de PU de dos componentes de acuerdo con la invención tiene un largo periodo de aplicación. El mismo debe estar por encima de 60 min, en particular encontrarse por encima de 90 min. Como periodo de aplicación se debe entender el tiempo después del cual la viscosidad de una mezcla a 25 °C ha aumentado a más de 50.000 mPas. El periodo de aplicación se puede ver influido mediante la selección de los poliols, la reactividad de los isocianatos y la cantidad y la selección de las sustancias retardantes.

La composición reticulada de acuerdo con la invención presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) de 50 °C a 130 °C (medida con DSC, norma DIN 11357), en particular de 60 a 110 °C. Gracias a la selección de acuerdo con la invención del polirol polifuncional se obtiene una alta estabilidad mecánica de la composición.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de piezas constructivas compuestas. A este respecto se aplican las composiciones de acuerdo con la invención mediante incorporación en un molde. El mismo debe contener los materiales de fibras que se han mencionado anteriormente, por ejemplo, en un molde enderezado. De acuerdo con la invención se mezclan en primer lugar de forma discontinua o continua los dos componentes A y B. Inmediatamente después se introduce la mezcla líquida en un molde cerrado. En el molde ya están contenidos los materiales de fibras y están dispuestos en la ubicación deseada. Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden introducir mediante vacío o presión en el molde. A este respecto se debe tener en cuenta que se seleccione el caudal de tal manera que puedan escapar aire o gases entre los materiales de fibras. En el caso de otra forma de trabajo, el molde que contiene el material de fibras se cubre con una lámina y se cierra de forma estanca al vacío por el borde. El molde tiene aberturas a través de las cuales se puede aplicar una presión negativa en el molde. Gracias a la presión negativa se aspira la mezcla de acuerdo con la invención uniformemente al interior del molde. En esta forma de trabajo es ventajoso que mediante la presión negativa se pueden evitar las posibles inclusiones de burbujas. En principio, el experto en la materia conoce tales procedimientos de infusión.

Gracias al tamaño de los moldes que pueden tener también más de 30 m de longitud, un llenado solo es posible con lentitud. Las composiciones de acuerdo con la invención tienen un periodo de aplicación que permite una afluencia lenta a los materiales de fibras, un desplazamiento de las burbujas de aire y un llenado del molde a lo largo de un periodo de tiempo más largo. A este respecto se incluyen los materiales de fibras por completo en el material de matriz.

Después del llenado del molde, la composición comienza a endurecerse. Esto puede ocurrir sin un aporte adicional de calor. El calor de reacción que se produce gracias a la reacción de reticulación no conduce a un sobrecalentamiento local de los sustratos. Para acelerar la reacción de reticulación es posible, después del llenado completo del molde con la composición, calentar el mismo. El calentamiento se puede llevar a cabo a temperaturas de hasta 90 °C. A este respecto, se consigue una reticulación más rápida del material de matriz. Con ello se puede retirar el molde antes de la pieza de moldeo y está disponible entonces para otras etapas de trabajo. El endurecimiento se puede realizar también al vacío o bajo presión.

Las composiciones adecuadas de acuerdo con la invención dan después de la reticulación como pieza compuesta una alta estabilidad mecánica. La estabilidad estructural del material compuesto se puede medir, por ejemplo, a través del módulo de elasticidad. Gracias a la composición de acuerdo con la invención se asegura que a temperaturas entre -10 °C y + 70 °C, el módulo de elasticidad sea mayor de 1.000 MPa (de forma análoga a la norma DIN EN ISO 527).

Para una mejora de las propiedades de la matriz reticulada también puede ser ventajoso someter, después del endurecimiento de la composición, las piezas de moldeo a un proceso de atemperado. A este respecto, la pieza de moldeo debe llevarse durante un periodo de tiempo entre 30 min y 24 horas uniformemente a una temperatura elevada entre 40 y 90 °C. Independientemente de una teoría, se asume que a este respecto se obtiene un orden interno de los puntos de reticulación y zonas parcialmente cristalinas que conducen así a propiedades estables de la matriz. Con ello, con una reticulación realizada se quiere mejorar la estabilidad mecánica de la matriz polimérica

endurecida con esfuerzo térmico.

5 Las composiciones de PU de dos componentes de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para la inclusión de materiales de fibras, por ejemplo para el procedimiento de infusión. A este respecto, los materiales de fibras conocidos se disponen y se incluyen en su totalidad en una matriz polimérica. Se obtienen piezas moldeadas compuestas que presentan una elevada estabilidad mecánica y una buena estabilidad a la intemperie.

10 La composición muestra una buena adherencia a los sustratos de fibras. Gracias a la viscosidad reducida se puede generar una matriz sin defectos, en particular se evitan burbujas en la pieza moldeada. Otra ventaja radica en que gracias a la reactividad retardada, la temperatura de una composición de acuerdo con la invención asciende solo lentamente. Se evita un sobrecalentamiento de las piezas compuestas, con ello se evita también un daño de materiales de fibras sensibles.

15 Otra ventaja de la composición es la mayor estabilidad a la intemperie de los materiales compuestos de fibras. Incluso con una mayor temperatura y una mayor humedad del aire no aparece ningún debilitamiento mecánico sustancial de las piezas constructivas. Por tanto, las correspondientes piezas de moldeo de fibras son adecuadas en particular para el uso en condiciones meteorológicas muy cambiantes.

20 Los siguientes ejemplos explican la invención.

Métodos de medición:

25 Viscosidad: Brookfield RVT (norma ISO EN 2555) con temperatura indicada temperatura de transición vítrea (Tg): DSC

Período de aplicación: los dos componentes se llevan a 25 °C y se mezclan con una proporción de cantidades predefinida. A intervalos regulares se determina la viscosidad. Como período de aplicación se establece el tiempo en el cual la viscosidad ha aumentado por encima de 50.000 mPas.

30 Resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo de elasticidad: norma DIN EN ISO 527 (velocidad de prueba 1 mm/min)

Resistencia al cizallamiento, deformación por cizallamiento, módulo de cizallamiento: norma DIN EN ISO 14129 (velocidad de prueba 2 mm/min)

35 Contenido de fibras: norma DIN EN ISO 1172

Los constituyentes del componente de polioliol se mezclan y se secan al vacío. De forma análoga se mezclan los constituyentes del componente de NCO.

40 Para la aplicación, los componentes A y B se mezclan a temperatura ambiente en relación 1.1 y a continuación se cargan en moldes de placas perpendiculares. El endurecimiento se realiza durante 1 h a 30 °C, después durante 4 h a 80 °C. A continuación, las placas se sierran hasta dar probetas.

	1 de acuerdo con la invención	2 de acuerdo con la invención	3 de acuerdo con la invención	3 no de acuerdo con la invención
<u>Componente de polioliol</u>				
Aceite de ricino	15,0	10,0	10,0	10,0
1,4-butanodiol	2,5	2,5	2,5	0,0
PPG 400	0	0	0	12,0
PPG-triol masa molar 250	45,0	52,0	52,0	52,0
PPG-triol masa molar 750	35,5	35,5	33,5	24,0
Desecante oxazolidina	2,0	0	2,0	2,0
<u>Componente de isocianato</u>				
MDI	78,0	72,0	99,8	50,0
HDI-trimérico	21,7	27,8	0	49,8
Dicloruro de ácido isoftálico	0,3	0,2	0,2	0,2

	1	2	3	4	
Viscosidad (2 min)	310	340	240	540	mPas
Viscosidad (1 h):	48500	48000	49000	42250	mPas

ES 2 609 591 T3

	1	2	3	4	
Módulo de elasticidad:	2320	2350	3060	1465	MPa
Resistencia a la tracción:	65,0	62,5	68,9	52,3	MPa
Alargamiento a la rotura:	5,0	5,2	6,1	4,1	%
Tg:	66 °C	64 °C	71 °C	46 °C	

El Ejemplo Comparativo 5 se llevó a cabo de forma análoga al Ejemplo 2 con la condición de que no se añadió nada de dicloruro de ácido isoftálico. La viscosidad inicial fue igual, después de 60 min, la viscosidad ascendió a 54.000 mPas.

5

Preparación de compuesto con formulación correspondiente al Ejemplo 2:

10

Sobre una placa de polipropileno se colocan sobre 2 estratos malla de fibra de vidrio biaxial, tejido de desgarro de polipropileno y un medio auxiliar de flujo. Esta estructura se cubre con una lámina de vacío que se fija con una cuerda de empaquetadura sobre la placa de polipropileno de tal manera que se puede generar un vacío entre la placa y la lámina (bolsa de vacío). El suministro de material se realiza con un tubo flexible de PVC de un recipiente de reserva que contiene la composición de PU de dos componentes mezclada. En la bolsa de vacío se produce la distribución de la resina a través de un tubo flexible con entalladuras. Se trabaja con un vacío de 100 mbar que se aplica a través de un tubo flexible con entalladuras uniformemente a lo largo de toda la anchura de la malla. Después de 12 h de endurecimiento a temperatura ambiente se atempera el compuesto durante 4 h a 80 °C.

15

Propiedades de tracción y cizallamiento:				
Resistencia a cizallamiento	Deformación por cizallamiento	Módulo de cizallamiento	Contenido de masa de fibras	Contenido de volumen en fibras
65 MPa	0,07 %	3,9 GPa	63 %	44 %

Determinación de valor en dirección +/- 45°

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliuretano de dos componentes reticulante compuesta de
 - 5 - un componente A que contiene polioles, aditivos,
 - un componente B que contiene del 100 al 65 % en peso de poliisocianatos aromáticos, del 0 al 35 % en peso de poliisocianatos alifáticos y del 0,1 al 3,0 % en peso de retardantes así como dado el caso aditivos,
 presentando la composición mezclada una viscosidad (norma EN ISO 2555) de 100 mPas a 3000 mPas a 25 °C,

10 determinándose la viscosidad inmediatamente después de la mezcla y presentando la composición reticulada una temperatura de transición vítrea (Tg) por encima de 50 °C (medida con DSC, norma DIN 11357) y un periodo de aplicación superior a 60 min, habiéndose de entender por periodo de aplicación el tiempo después del cual la viscosidad de una mezcla a 25 °C ha ascendido a más de 50.000 mPas.
- 15 2. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el componente de polioliol contiene del 0 al 10 % en peso de dioles con un peso de equivalentes de 30 a 500 g/equiv., de 50 a 90 % en peso de polioles con un peso de equivalentes de 30 a 400 g/equiv., del 5 al 40 % en peso de polioles oleoquímicos y del 0 al 2 % en peso de catalizadores.
- 20 3. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el retardante se selecciona de ácido carboxílico orgánico, ácidos inorgánicos, cloruros de ácido, sales ácidas o isocianatos ácidos.
- 25 4. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, caracterizada por que están contenidos por debajo del 2 % en peso de pigmentos y cargas.
- 30 5. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 bis 4, caracterizada por que los isocianatos aromáticos se seleccionan de 2,4-MDI y/o 4,4-MDI, en particular mezclas, y los isocianatos alifáticos se seleccionan de los oligómeros del HDI.
- 35 6. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la composición está exenta de plastificantes, disolventes y/o pigmentos.
7. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición de PU de dos componentes posee, 60 min después de la mezcla, una viscosidad por debajo de 50.000 mPas.
- 40 8. Composición de PU de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 a 7, caracterizada por que la composición reticulante presenta una temperatura de transición vítrea de 50 a 130 °C.
- 45 9. Procedimiento para la producción de piezas constructivas compuestas de fibras sintéticas y composiciones de PU de dos componentes, caracterizada por que los componentes de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 a 8 se mezclan e inmediatamente después con vacío y/o presión se introducen en un molde que contiene fibras.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que la mezcla de los componentes se libera de gases encerrados antes de la introducción en el molde.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que la composición se introduce a de 15 a 35 °C y la reacción, después del llenado completo del molde, se acelera mediante temperatura elevada.
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 a 11, caracterizado por que el material de fibras se selecciona de fibras naturales, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras sintéticas, fibras cerámicas, fibras de boro, fibras de metal u otros materiales de fibras de alta resistencia.
- 60 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que los materiales de fibras se emplean como esteras, tejidos, géneros de punto, mechas, mallas, dado el caso después de un pretratamiento de las fibras.
14. Material compuesto de fibras compuesto de material de fibras y una composición de PU de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
15. Material compuesto de fibras de acuerdo con la reivindicación 14, estando contenidos los materiales de fibras de forma orientada y estando incluidos en una matriz de la composición de PU de dos componentes.