

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 491**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2010 PCT/EP2010/051416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO2010108723**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010 E 10703451 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2411439**

54 Título: **Productos preimpregnados y cuerpos moldeados obtenidos a partir de los mismos a baja temperatura**

30 Prioridad:

**24.03.2009 DE 102009001806**

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

**24.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 613 491 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**

Productos preimpregnados y cuerpos moldeados obtenidos a partir de los mismos a baja temperatura

5 La invención se refiere a productos preimpregnados y a componentes compuestos (cuerpos moldeados) obtenidos a baja temperatura, obtenibles mediante el empleo de composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona pulverulentos altamente reactivos con catalizadores especiales.

Diferentes procesos de conformado, como por ejemplo el procedimiento de moldeo por transferencia de reacción (RTM), incluyen la introducción de las fibras de refuerzo en un molde, el cierre del molde, la introducción de la formulación de resina reticulable en el molde, y la subsiguiente reticulación de la resina, típicamente mediante alimentación de calor.

10 Una de las limitaciones de tal proceso es la inserción, relativamente difícil, de las fibras de refuerzo en el molde. Las diferentes capas de tejido o bolsa se deben cortar y adaptar a las diversas geometrías de molde. Esto puede ser tan largo como complicado, en especial si los cuerpos moldeados deben contener también núcleos de espuma u otros. En este caso serían deseables fibras de refuerzo preconformables con manejabilidad sencilla y posibilidades de transformación existentes.

15 Los materiales reforzados con fibras en forma de productos preimpregnados se emplean ya en muchas aplicaciones industriales debido a su cómodo manejo y a la eficiencia incrementada en la elaboración, en comparación con la tecnología de laminación en húmedo alternativa.

20 Los usuarios industriales de tales sistemas exigen, además de tiempos de ciclo más rápidos y estabildades al almacenaje más elevadas también a temperatura ambiente, también una posibilidad de cortar los productos preimpregnados sin que las herramientas de corte se ensucien con el material de matriz, frecuentemente pegajoso, en el caso de corte y laminación automatizados de las diferentes capas de producto preimpregnado.

25 Además de poliésteres, ésteres vinílicos y sistemas epoxi, existe una serie de resinas especializadas en el sector de sistemas matriz reticulantes. Entre éstas cuentan también resinas de poliuretano que, debido a su tenacidad, tolerancia a daños y resistencia, se emplean en especial para la obtención de perfiles compuestos a través de procedimientos de pultrusión. Frecuentemente se cita la toxicidad de isocianatos empleados como inconveniente. Los compuestos de poliuretano una tenacidad superior también frente a ésteres vinílicos, resinas de poliéster insaturadas (UPE) o resinas híbridas de UPE-uretano.

30 Se describen productos preimpregnados y compuestos a base de sistemas epoxi obtenidos a partir de los mismos, por ejemplo, en los documentos WO 98/50211, US 4,992,228, US 5,080,857, US 5,427,725, GB 2007676, GB 2182074, EP 309 221, EP 297 674, WO 89/04335, US 5,532,296 y US 4,377,657, US 4,757,120.

En el documento WO 2006/043019 se describe un procedimiento para la obtención de productos preimpregnados a base de polvos de poliuretano de resina epoxídica.

Por lo demás son conocidos productos preimpregnados a base de termoplásticos pulverulentos como matriz.

35 En el documento US 2004/0231598 se describe un método en el que las partículas se conducen a través de una cámara de aceleración especial con carga electrostática. Esta instalación sirve para el revestimiento de substrato de vidrio, aramida o fibra de carbono para la obtención de productos preimpregnados a partir de resinas termoplásticas. Como resinas se citan polietileno (PE), polipropileno (PP), polieteretercetona (PEEK), polietersulfona (PES), polifenilsulfona (PPS), poliimida (PI), poliamida (PA), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), poliuretano (PU), poliésteres y polímeros fluorados. Los materiales textiles preimpregnados termoplásticos obtenidos a partir de  
40 éstas muestran tenacidad inherente, un buen comportamiento de evaporación viscoelástico, una almacenabilidad ilimitada, buena resistencia a productos químicos y aptitud para reciclaje.

45 En el documento WO 98/31535 se describe un método para la impregnación de polvo en el que las madejas de fibras de vidrio o carbono se cargan con una mezcla líquida de partículas, o bien gaseosa de partículas, en un perfil de velocidad definido. En este caso, los polvos están constituidos por materiales cerámicos, o bien termoplásticos, entre otros poliuretano termoplástico.

En el documento WO 99/64216 se describen productos preimpregnados y compuestos, y un método para su obtención, en el que se emplean emulsiones con partículas de polímero tan reducidas que se posibilita una envoltura

de fibras aisladas. Los polímeros de las partículas tienen una viscosidad de al menos 5000 centipoise, y son termoplásticos, o bien polímeros de poliuretano reticulados.

5 En el documento EP 0590702 se describen impregnaciones pulverulentas para la obtención de productos preimpregnados, en las que el polvo está constituido por una mezcla de un termoplástico y un monómero, o bien prepolímero reactivo.

Los documentos WO 2005/091715 y US-A-4596835 describen igualmente el empleo de termoplásticos para la obtención de productos preimpregnados.

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

10 En el artículo Processing and properties of thermoplastic polyurethane prepreg. (Ma, C. C. M.; Chiang, C. L. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (1991), 49th 2065-9.) se dan a conocer productos preimpregnados de poliuretano termoplástico (TPU) a base de sistemas TPU que contienen disolventes y agua.

Son conocidos productos preimpregnados con una matriz a base de poliuretanos de 2 componentes (2-K-PUR).

15 La categoría de los 2-K-PUR comprende esencialmente los sistemas de resina de poliuretano clásicos. En principio se trata de un sistema constituido por dos componentes separados. Mientras que el componente decisivo de un componente es siempre un poliisocianato, en el segundo polioliol, o bien en desarrollos más recientes, éste son también mezclas de aminas o amina-polioliol. Ambas partes se mezclan entre sí poco antes de la elaboración. Después se efectúa el endurecimiento químico mediante poliadición bajo formación de un retículo de poliuretano, o bien poliurea.

20 Los sistemas de 2 componentes tienen un tiempo de elaboración limitado (período de aplicación, tiempo de bote abierto), ya que la reacción que se establece conduce al aumento paulatino de la viscosidad, y finalmente a la gelificación del sistema. En este caso, numerosas magnitudes de influencia determinan el tiempo efectivo de su elaborabilidad: reactividad de los reactivos, catálisis, concentración, solubilidad, contenido en humedad, proporción NCO/OH y temperatura ambiente son las más importantes [Lackharze, Stoye/Freitag, Hauser-Verlag 1996, Seiten 210/212].

25 El inconveniente de productos preimpregnados a base de tales sistemas 2-K-PUR es que se dispone solo de un tiempo breve para la elaboración del producto preimpregnado para dar un compuesto. Por lo tanto, tales productos preimpregnados no son estables al almacenaje durante varias horas, ni mucho menos días.

30 A continuación sigue una descripción de productos preimpregnados, o bien compuestos de poliuretano a base de sistemas 2-K-PUR.

En el artículo de K.Recker informa sobre el desarrollo de un sistema de 2-K-poliuretano para el procedimiento de estera impregnada de resina bajo consideración especial de las propiedades de elaboración para componentes SMC (Baypreg - ein neuer POLYURETHAN-Werkstoff für das Harzmattenverfahren , Recker, Klaus, Kunststoffe-Plastics 8,1981).

35 El documento WO 2005/049301 da a conocer un sistema 2-K-PUR activado por vía catalítica, mezclándose el componente de poliisocianato y el polioliol, y elaborándose por medio de pultrusión para dar un compuesto.

En el documento WO 2005/106155 se dan a conocer compuestos reforzados con fibras para la industria de la construcción, que se obtienen por medio de la tecnología Long-Fiber-Injection (LFI) con sistemas de 2-K-poliuretano.

40 En el documento JP 2004196851 se describen compuestos que están constituidos por fibras de carbono y fibras orgánicas, como por ejemplo cáñamo, bajo empleo de una matriz de 2-K-PUR a base de diisocianato de metilendifenilo polímero (MDI) y compuestos especiales que contienen grupos OH.

45 El documento EP 1 319 503 describe compuestos de poliuretano, empleándose capas cubrientes de poliuretano especiales para un laminado de fibras impregnado con resina de 2K-PUR, que envuelve una capa central (por ejemplo un panel de papel). La resina de 2K-PUR está constituida, por ejemplo, por MDI y una mezcla de polipropilentrioles y dioles de copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno. En el documento WO 2003/101719 se describen compuestos basados en poliuretano y los métodos para la obtención. Se trata de resinas de 2-K-poliuretano con viscosidades definidas y tiempos de gelificación determinados.

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

Aparte de la base de agente aglutinante diferente, los esmaltes que se endurecen por humedad corresponden a sistemas 2K sensiblemente análogos tanto en su composición, como también en sus propiedades. En principio se emplean los mismos disolventes, pigmentos, cargas y adyuvantes. Por el contrario que esmaltes 2K, por motivos de estabilidad, estos sistemas no toleran ningún tipo de humedad antes de su aplicación. También son conocidos sistemas de secado físico a base de elastómeros de PUR no reactivos. En este caso se trata de uretanos termoplásticos de peso molecular elevado, lineales, constituidos por dioles y diisocianatos, preferentemente MDI, TDI, HDI y IPDI. Tales sistemas termoplásticos presentan generalmente viscosidades muy elevadas, y con ellas también temperaturas de elaboración muy elevadas. Esto dificulta el empleo para productos preimpregnados de modo decisivo.

En la obtención de productos preimpregnados con compuestos de fibras, el empleo de polvos en sistemas reactivos es más bien poco usual, y hasta la fecha se limita a pocos campos de empleo. El procedimiento más común para llevar un polvo a una superficie de fibras es el procedimiento en lecho fluidizado (fluidized bed impregnation). Mediante una circulación orientada en sentido ascendente, las partículas de polvo se llevan a un estado en el que presentan propiedades similares a un fluido. Este procedimiento se aplica en el documento EP 590 702. En este caso, las madejas de haces de fibras aislados se deshacen y se revisten con el polvo en el lecho fluidizado. En este caso, el polvo está constituido por una mezcla de polvo reactivo y termoplástico para optimizar de este modo las propiedades de la matriz. Los rovings aislados (haces de fibras) se reúnen finalmente y se prensan varias capas a una presión de 16 bar durante aproximadamente 20 minutos. Las temperaturas varían entre 250 y 350°C. Sin embargo, frecuentemente se llega a revestimiento irregular en el caso del procedimiento de lecho fluidizado, en especial si las madejas no se deshacen. A este respecto, en el documento US 20040231598 se presenta un método que funciona de modo similar al procedimiento de lecho fluidizado. En este caso, una corriente de aire transporta las partículas al sustrato, y mediante una estructura especial se efectúa una precipitación de polvo uniforme. El documento US 20050215148 describe otro procedimiento. En éste se consiguen distribuciones uniformes de polvo sobre la fibra con el dispositivo mencionado igualmente. En este caso, el tamaño de partícula se extiende de 1 a 2000 µm. En el caso de varios ensayos se reviste desde uno o desde dos lados. Mediante la aplicación uniforme de polvo, tras un prensado subsiguiente de los productos preimpregnados se generan laminados sin inclusiones de aire. Otra solicitud, el documento WO 2006/043019, describe la aplicación de resinas terminadas en epoxi y amino en forma pulverulenta. En este caso, los polvos se mezclan y se añaden a las fibras. A continuación se sinterizan las partículas. El tamaño de partícula se sitúa entre 1 y 3000 µm, pero preferentemente entre 1 y 150 µm. Esta limitación de tamaño de partícula a tamaños más bien reducidos se recomienda también en un estudio de la Michigan State University. En este caso, la teoría consiste en que las partículas con diámetros reducidos pueden penetrar en cavidades entre filamentos aislados mejor que las partículas con grandes diámetros (S. Padaki, L.T. Drzal: a simulation study on the effects of particle size on the consolidation of polymer powder impregnated tapes, Department of Chemical Engineering, Michigan State University, Composites: Part A (1999), páginas 325-337).

Además de la técnica de preimpregnación, también en otros procedimientos clásicos se emplean sistemas pulverulentos reactivos, a modo de ejemplo en la técnica de arrollado [M.N. Ghasemi Nejhad, K.M. Ikeda: Design, manufacture and characterization of composites using on-line recycled thermoplastic powder impregnation of fibres and in-situ filament winding, Department of Mechanical Engineering, University of Hawaii at Manoa, Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 11, páginas 533-572, Noviembre 1998] o en el procedimiento de pultrusión. Para el procedimiento de pultrusión se revisten, a modo de ejemplo, sogas de fibras (towpregs) con el polvo, y en primer lugar se arrollan y almacenan como los denominados towpregs. Una posibilidad de obtención se describe en un artículo de SAMPE Journal [R.E. Allred, S. P. Wesson, D. A. Babow: powder impregnation studies for high temperature towpregs, Adherent Technologies, SAMPE Journal, Vol. 40, No. 6, pp. 40-48, November/ December 2004]. En otra investigación se prensaron tales towpregs mediante el procedimiento de pultrusión y se endurecieron para dar componentes de material [N.C. Parasnis, K. Ramani, H.M. Bargaonkar: Ribbonizing of electrostatic powder spray impregnated thermoplastic tows by pultrusion, School of Mechanical Engineering, Purdue University, composites, Part A, Applied science and manufacturing, vol. 27, páginas 567-574, 1996]. Aunque la obtención de towpregs y el subsiguiente prensado en el procedimiento de pultrusión se llevó a cabo ya con sistemas duroplásticos, hasta la fecha, en este procedimiento se emplean solo sistemas termoplásticos en su mayor parte.

La tarea consistía en encontrar un sistema de producto preimpregnado manejable sin problema, es decir, no tóxico, basado en poliuretano, que no presentara viscosidades elevadas de los sistemas de poliuretano termoplásticos, y con el cual la difícil imbibición de fibras, o bien tejidos, no presentara los tiempos de elaboración cortos de sistemas de 2-K-poliuretano. Por lo tanto, otra tarea de esta invención era encontrar productos preimpregnados con material

matriz de poliuretano, que se pudieran obtener con un procedimiento sencillo, debiéndose priorizar la manejabilidad y la capacidad de almacenaje de los productos preimpregnados.

- 5 Para los productos preimpregnados según la invención es ventajoso que la viscosidad de los materiales de matriz no reticulados sea suficientemente reducida para garantizar una humectación del soporte en forma de fibras en la obtención del componente compuesto, pudiendo ser también ventajosa una tixotropía para poder impedir un chorreo de la resina en segmentos verticales del componente. Mediante la selección de materiales de partida apropiados para la obtención de los materiales de matriz se puede garantizar un tiempo de elaboración suficientemente largo (dependiendo de la respectiva aplicación en la obtención de los compuestos) entre la fusión del material de matriz que aún no ha reaccionado completamente y la realización de la reacción.
- 10 Sorprendentemente, ahora se descubrió que con composiciones de poliuretano altamente reactivas, es decir, endurecibles a temperaturas por debajo de 160°C, pulverulentas, que contienen grupos uretdiona, se pueden obtener productos preimpregnados basados en poliuretano estables al almacenaje, pero aún reactivos y, por lo tanto, reticulables en la obtención de componentes compuestos, que se pueden emplear para la obtención de compuestos eficaces para las más diversas aplicaciones en el sector de la industria de construcción, automovilística,
- 15 aeronáutica y cosmonáutica, de la técnica energética (instalaciones eólicas) y en construcción de botes y barcos. Las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas, que comprenden grupos uretdiona, contenidas según la invención, son ecológicas, presentan buenas propiedades mecánicas, se pueden elaborar fácilmente, y tras endurecimiento a temperaturas por debajo de 160°C se distinguen por una buena estabilidad a la intemperie, así como por una relación equilibrada entre dureza y flexibilidad.
- 20 Son objeto de la invención productos preimpregnados constituidos esencialmente por
- A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona y
- 25 b) opcionalmente al menos un polímero con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;
- c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- 30 d1) al menos un epóxido
- y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfonico cuaternario;
- e) en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos.
- 35 Son objeto preferente de la presente invención productos preimpregnados constituidos esencialmente por
- A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- 40 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona, y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C, y en forma líquida por encima de 125°C, y presentando un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso y un contenido en uretdiona de un 3-25 % en peso,

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

5 c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y

d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de

d1) al menos un epóxido

y/o

10 d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfónico cuaternario;

e) en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que en cada grupo hidroxilo del componente b) se suprimen 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,6 a 0,9.

Esta última corresponde a una proporción NCO/OH de 0,6 a 2 respecto a 1, o bien 1,2 a 1,8 respecto a 1.

15 Los productos preimpregnados según la invención presentan muy buena estabilidad al almacenaje, presentando el material de matriz una Tg de al menos 40°C. Según composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta contenida, ésta asciende al menos a algunos días o semanas a temperatura ambiente, pero los productos preimpregnados son generalmente estables al almacenaje algunos días a 40°C y temperaturas inferiores.

20 Tras la aplicación y fijación, preferentemente mediante tratamiento térmico, preferentemente mediante sinterización de la composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta pero sin reticulación, los productos preimpregnados no son pegajosos, y por lo tanto se pueden manejar y elaborar ulteriormente de modo muy conveniente. Por consiguiente, las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas, que contienen grupos uretdiona, empleadas según la invención, presentan una muy buena adherencia y distribución sobre el soporte en forma de fibras. Durante la elaboración subsiguiente de productos preimpregnados para dar compuestos (materiales compuestos), por ejemplo mediante prensado a temperaturas elevadas, se efectúa una impregnación muy buena del soporte en forma de fibras, debido a que las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona, en este caso líquidas de baja viscosidad, humectan muy bien las fibras del soporte antes de la reacción de reticulación, antes de que se produzca una gelificación mediante la reacción de reticulación de la composición de poliuretano altamente reactiva a temperaturas elevadas, o bien se endurezca la matriz de poliuretano completa.

30 Según composición de la composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, empleada, y de los catalizadores añadidos, se pueden variar en amplios intervalos tanto la velocidad de la reacción de reticulación en la obtención de componentes compuestos, como también las propiedades de la matriz. En el ámbito de la invención, se define como material matriz la composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, empleada para la obtención de productos preimpregnados, y en la descripción de productos preimpregnados la composición de poliuretano fijada, o bien que se adhiere a las fibras, aún altamente reactiva. La matriz se define como los materiales de matriz reticulados en el compuesto a partir de las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas, que contienen grupos uretdiona.

#### Soporte

40 El soporte en forma de fibras en la presente invención está constituido por material en forma de fibras (también llamadas fibras de refuerzo frecuentemente). En general es apropiado cualquier material que constituya las fibras, pero preferentemente se emplea material en forma de fibras de vidrio, carbono, materiales sintéticos, como por ejemplo poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas (fibras oxídicas a base de óxidos de aluminio y/u óxidos de silicio). También se pueden emplear mezclas de tipos de fibras, como por ejemplo combinaciones de tejidos de fibras de aramida y vidrio, o fibras de carbono y vidrio. Del mismo modo son obtenibles componentes compuestos híbridos con productos preimpregnados constituidos por diversos soportes en forma de fibras.

Las fibras de vidrio son los tipos de fibra empleados con mayor frecuencia, principalmente debido a su precio relativamente reducido. En este caso son apropiados en principio todos los tipos de fibras de refuerzo basadas en vidrio (fibras de vidrio E, vidrio S, vidrio R, vidrio M, vidrio C, vidrio ECR, vidrio D, vidrio AR o fibras de vidrio huecas).

5 Las fibras de carbono se emplean en general en materiales compuestos de alto rendimiento, donde también es un factor importante la menor densidad respecto a fibras de vidrio, con resistencia simultáneamente elevada. Las fibras de carbono (también fibras de carbón) son fibras obtenidas industrialmente a partir de materiales iniciales que contienen carbono, que se transforman en carbono de disposición tipo grafito mediante pirólisis. Se diferencia entre tipos isotropos y anisotropos: las fibras isotropas poseen apenas resistencias reducidas y menor significado técnico, las fibras anisotropas muestran resistencias y rigideces elevadas con alargamiento de rotura simultáneamente reducido.

En este caso se denominan fibras naturales todas las fibras textiles y materiales fibrosos que se obtienen a partir de material vegetal y animal (por ejemplo fibras de madera, celulosa, algodón, cáñamo, yute, lino, sisal, bambú).

15 Análogamente a las fibras de carbono, las fibras de aramida presentan un coeficiente de dilatación térmica negativo, es decir, se acortan en el caso de calentamiento. Su resistencia específica y su módulo de elasticidad es claramente más reducido que el de fibras de carbono. En combinación con el coeficiente de dilatación positivo de la resina de matriz se pueden elaborar componentes de exactitud dimensional elevada. Frente a materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono, la resistencia a la presión de materiales compuestos de fibra de aramida es claramente más reducida. Nombres comerciales conocidos para fibras de aramida son Nomex<sup>®</sup> y Kevlar<sup>®</sup> de DuPont, o Teijinconex<sup>®</sup>, Twaron<sup>®</sup> y Technora<sup>®</sup> de Teijin. Son especialmente apropiados y preferentes soportes de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas.

20 En el caso del material en forma de fibras se trata de un producto plano textil. Son apropiados productos planos textiles constituidos por vellones, así como los denominados géneros de punto, como géneros de mallas y de punto por trama, pero también troquillones, como tejidos, esteras o trenzados. Además se diferencia entre materiales de fibra larga y de fibra corta como soporte. Según la invención son igualmente apropiados rovings e hilos. Todos los materiales citados son apropiados como soporte en forma de fibras en el ámbito de la invención. "Composites Technologien, Paolo Ermanni (Version 4), Script zur Vorlesung ETH Zürich, Agosto 2007, capítulo 7, contiene una sinopsis sobre fibras de refuerzo.

#### Material de matriz

30 Las composiciones de poliuretano pulverulentas altamente reactivas apropiadas, que contienen grupos uretdiona, contienen mezclas según la invención constituidas por di- o poliisocianatos desactivados temporalmente, es decir, que contienen grupos uretdiona (bloqueadas internamente), también denominadas endurecedor a), y los catalizadores c) y d) contenidos según la invención, y de manera opcional adicionalmente un polímero que presenta grupos funcionales – reactivos frente a grupos NCO – (aglutinante), también denominado resina b). Los catalizadores garantizan un endurecimiento de las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona a baja temperatura. Por consiguiente, las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona son altamente reactivas.

40 Los poliisocianatos que contiene grupos uretdiona son muy conocidos, y se describen, a modo de ejemplo, en los documentos US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724, así como EP 417 603. J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200 ofrece una sinopsis extensa sobre procedimientos relevantes industrialmente para la dimerización de isocianatos para dar uretdionas. La reacción de isocianatos para dar uretdionas se efectúa en general en presencia de catalizadores de dimerización solubles, como por ejemplo dialquilaminopiridinas, trialkilfosfinas, triamidas de ácido fosforoso o imidazoles. La reacción – llevada a cabo opcionalmente en disolventes, pero preferentemente en ausencia de disolventes – se detiene al alcanzar una conversión deseada mediante adición de venenos de catalizador. El isocianato monómero excedente se separa a continuación mediante evaporación de vía corta. Si el catalizador es suficientemente volátil, la mezcla de reacción se puede liberar de catalizador en el transcurso de la separación de monómeros. En este caso se puede prescindir de la adición de venenos de catalizador. En principio, para la obtención de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona son apropiados una amplia gama de catalizadores. Son apropiados di- y poliisocianatos constituidos por cualquier di- y/o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático.

50 Los di- o poliisocianatos alifáticos apropiados poseen ventajosamente 3 a 16 átomos de carbono, preferentemente 4 a 12 átomos de carbono, en el resto alquileo lineal o ramificado, y los diisocianatos cicloalifáticos o (ciclo)alifáticos apropiados poseen ventajosamente 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 6 a 15 átomos de carbono en el resto cicloalquileo. El especialista entiende por diisocianatos (ciclo)alifáticos grupos NCO suficientemente enlazados, al mismo tiempo de manera cíclica y alifática, como es el caso, por ejemplo, en el diisocianato de

isoforona. Por el contrario, se entiende por diisocianatos cicloalifáticos aquellos que presentan solo grupos NCO unidos directamente al anillo cicloalifático, por ejemplo H<sub>12</sub>MDI. Son ejemplos diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de etilciclohexano, diisocianato de propilciclohexano, diisocianato de metildietilciclohexano, diisocianato de propano, diisocianato de butano, diisocianato de pentano, diisocianato de hexano, diisocianato de heptano, diisocianato de octano, diisocianato de nonano, triisocianato de nonano, como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN), di- y triisocianato de decano, di- y triisocianato de undecano, di- y triisocianatos de dodecano.

Son preferentes diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodieciclohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI). De modo muy especialmente preferente se emplean IPDI, HDI, TMDI y H<sub>12</sub>MDI, siendo empleables también los isocianuratos.

Del mismo modo son apropiados 1,3-diisocianato de 4-metil-ciclohexano, diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexano, isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, diisocianato de 2,4'-metilen-bis(ciclohexilo), 1,4-diisocianato-4-metil-pentano.

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de di- y poliisocianatos.

Además se emplean preferentemente oligo- o poliisocianatos, que se pueden obtener a partir de los citados di- o poliisocianatos o sus mezclas, mediante enlace por medio de estructuras uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminooxadiazindiona. Son especialmente apropiados los isocianuratos, en especial de IPDI y HDI.

Para el material de matriz se emplea de modo muy especialmente preferente IPDI y HDI.

La reacción de estos poliisocianatos que contienen grupos uretdiona para dar endurecedores que presentan grupos uretdiona a) incluye la reacción de grupos NCO libres con monómeros o polímeros que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo poliésteres, polioéteres, poliéteres, policaprolactamas, poliepóxidos, poliesteramidas, poliuretanos o di-, tri- y/o tetraalcoholes de bajo peso molecular como prolongadores de cadenas, y en caso dado monoaminas y/o monoalcoholes como interruptores de cadenas, y se describió ya frecuentemente (EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 o EP 803 524). Son preferentes poliésteres y dialcoholes monómeros. Los endurecedores preferentes que presentan grupos uretdiona a) tienen un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso y un contenido en grupos uretdiona de un 3 a un 25 % en peso, preferentemente de un 6 a un 18 % en peso (calculado como C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peso molecular 84). Aparte de los grupos uretdiona, los endurecedores pueden presentar también estructuras isocianato, biuret, alofanato, uretano y/o urea. Los endurecedores a) se presentan en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C.

En una forma preferente de realización de la invención están contenidos polímeros b) con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO.

Como grupos funcionales de los polímeros b) (aglutinantes) son apropiados grupos hidroxilo, grupos amino y grupos tiol, que reaccionan con los grupos isocianato libres bajo adición y, por consiguiente, reticulan y endurecen la composición de poliuretano. Los componentes aglutinantes deben tener un carácter de resina sólida (temperatura de transición vítrea mayor que la temperatura ambiente). Como aglutinantes son apropiados poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos con grupos funcionales. La cantidad de los polímeros b) se selecciona de modo que por cada grupo funcional del componente b) se suprime 0,3 a 1,0 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,6 a 0,9.

En el caso de los polímeros b) que contienen grupos hidroxilo especialmente preferentes, se emplean preferentemente poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliuretanos y/o policarbonatos con un índice de OH de 20 a 500 mg de KOH/g, preferentemente de 20-200 mg de KOH/gramo y un peso molecular medio de 250 a 6000 g/mol, que se presentan en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C. Tales agentes aglutinantes se han descrito, a modo de ejemplo, en los documentos EP 669 354 y EP 254 152. Son especialmente preferentes poliésteres o poliacrilatos con un índice de OH de 20 a 150, y un peso molecular medio de 500 a 6000 g/mol. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales polímeros. La cantidad de polímeros b) que contienen grupos hidroxilo se selecciona de modo que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1,0 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,6 a 0,9.

Como catalizadores en c) se emplean sales amónicas cuaternarias, preferentemente sales tetraalquilamónicas y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos, o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión. Son ejemplos a tal efecto:



- formiato tetrametilamónico, acetato tetrametilamónico,  
propionato tetrametilamónico, butirato tetrametilamónico,  
benzoato tetrametilamónico, formiato tetraetilamónico,  
acetato tetraetilamónico, propionato tetraetilamónico,  
5 butirato tetraetilamónico, benzoato tetraetilamónico,  
formiato tetrapropilamónico, acetato tetrapropilamónico,  
propionato tetrapropilamónico, butirato tetrapropilamónico,  
benzoato tetrapropilamónico, formiato tetrabutilamónico,  
acetato tetrabutilamónico, propionato tetrabutilamónico,  
10 butirato tetrabutilamónico y benzoato tetrabutilamónico y  
acetato tetrabutifosfónico, formiato tetrabutifosfónico y  
acetato etiltrifenilfosfónico, triazolato tetrabutifosfónico,  
fenolato tetrafenilfosfónico y decanoato trihexiltetradecilfosfónico,  
hidróxido metiltributilamónico, hidróxido metiltriethylamónico,  
15 hidróxido tetrametilamónico, hidróxido tetraetilamónico,  
hidróxido tetrapropilamónico, hidróxido tetrabutilamónico,  
hidróxido tetrapentilamónico, hidróxido tetrahexilamónico,  
hidróxido tetraoctilamónico, hidróxido tetradecilamónico,  
hidróxido tetradeciltriethylamónico, hidróxido tetraoctadecilamónico,  
20 hidróxido benciltrimetilamónico, hidróxido benciltriethylamónico, hidróxido trimetilfenilamónico, hidróxido  
triethylmetilamónico, hidróxido trimetilvinilamónico, metanolato metiltributilamónico,  
metanolato metiltriethylamónico, metanolato tetrametilamónico,  
metanolato tetraetilamónico, metanolato tetrapropilamónico,  
metanolato tetrabutilamónico, metanolato tetrapentilamónico,  
25 metanolato tetrahexilamónico, metanolato tetraoctilamónico,  
metanolato tetradecilamónico, metanolato tetradeciltriethylamónico,  
metanolato tetraoctadecilamónico, metanolato benciltrimetilamónico,  
metanolato benciltriethylamónico, metanolato trimetilfenilamónico,

- metanolato trietilmetilamónico, metanolato trimetilvinilamónico,  
etanolato metiltributilamónico, etanolato metiltrietilamónico,  
etanolato tetrametilamónico, etanolato tetraetilamónico,  
etanolato tetrapropilamónico, etanolato tetrabutilamónico,  
5 etanolato tetrapentilamónico, etanolato tetrahexilamónico,  
metanolato tetraoctilamónico, etanolato tetradecilamónico,  
etanolato tetradeciltrihexilamónico, etanolato tetraoctadecilamónico,  
etanolato benciltrimetilamónico, etanolato benciltrietilamónico,  
etanolato tri-metilfenilamónico, etanolato trietilmetilamónico,  
10 etanolato tri-metilvinilamónico, bencilato metiltributilamónico,  
bencilato metiltrietilamónico, bencilato tetrametilamónico,  
bencilato tetraetilamónico, bencilato tetrapropilamónico,  
bencilato tetrabutilamónico, bencilato tetrapentilamónico,  
bencilato tetrahexilamónico, bencilato tetraoctilamónico,  
15 bencilato tetradecilamónico, bencilato tetradeciltrihexilamónico,  
bencilato tetraoctadecilamónico, bencilato benciltrimetilamónico,  
bencilato benciltrietilamónico, bencilato tri-metilphenilamónico,  
bencilato trietilmetilamónico, bencilato tri-metilvinilamónico,  
fluoruro tetrametilamónico, fluoruro tetraetilamónico,  
20 fluoruro tetrabutilamónico, fluoruro tetraoctilamónico,  
fluoruro benciltrimetilamónico, hidróxido tetrabutilfosfónico,  
fluoruro tetrabutilfosfónico, cloruro tetrabutilamónico,  
bromuro tetrabutilamónico, yoduro tetrabutilamónico,  
cloruro tetraetilamónico, bromuro tetraetilamónico,  
25 yoduro tetraetilamónico, cloruro tetrametilamónico,  
bromuro tetrametilamónico, yoduro tetrametilamónico,  
cloruro benciltrimetilamónico, cloruro benciltrietilamónico,

- cloruro benciltripropilamónico, cloruro benciltributilamónico,  
 cloruro metiltributilamónico, cloruro metiltripropilamónico,  
 cloruro metiltrietilamónico, cloruro metiltrifenilamónico,  
 cloruro feniltrimetilamónico, bromuro benciltrimetilamónico,  
 5 bromuro benciltrietilamónico, bromuro benciltripropilamónico,  
 bromuro benciltributilamónico, bromuro metiltributilamónico,  
 bromuro metiltripropilamónico, bromuro metiltrietilamónico,  
 bromuro metiltriphenilamónico, bromuro feniltrimetilamónico,  
 yoduro benciltrimetilamónico, yoduro benciltrietilamónico,  
 10 yoduro benciltripropilamónico, yoduro benciltributilamónico,  
 yoduro metiltributilamónico, yoduro metiltripropilamónico,  
 yoduro metiltrietilamónico, yoduro metiltriphenilamónico y  
 yoduro feniltrimetilamónico, hidróxido metiltributilamónico,  
 hidróxido metiltrietilamónico, hidróxido tetrametilamónico,  
 15 hidróxido tetraetilamónico, hidróxido tetrapropilamónico,  
 hidróxido tetrabutilamónico, hidróxido tetrapentilamónico,  
 hidróxido tetrahexilamónico, hidróxido tetraoctilamónico,  
 hidróxido tetradecilamónico, hidróxido tetradeciltrihexilamónico,  
 hidróxido tetraoctadecilamónico, hidróxido benciltrimetilamónico,  
 20 hidróxido benciltrietilamónico, hidróxido trimetilphenilamónico,  
 hidróxido trietilmetilamónico, hidróxido trimetilvinilamónico,  
 fluoruro tetrametilamónico, fluoruro tetraetilamónico,  
 fluoruro tetrabutilamónico, fluoruro tetraoctilamónico y  
 fluoruro benciltrimetilamónico. Estos catalizadores se pueden añadir por separado o en mezclas. Preferentemente se  
 25 emplean benzoato tetraetilamónico e hidróxido tetrabutilamónico.

La fracción de catalizadores c) puede ascender a un 0,1 hasta un 5 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 2 % en peso, referido a la formulación total de material de matriz.

- Una variante según la invención incluye el enlace de tales catalizadores c) a los grupos funcionales del grupo b) de  
 30 modo concomitante. Además, estos catalizadores pueden estar rodeados de una envoltura inerte, y encapsulados con la misma.

5 Como cocatalizadores d1) se emplean epóxidos. En este caso, por ejemplo entran en consideración glicidiléteres y glicidilésteres, epóxidos alifáticos, diglicidiléteres a base de bisfenol A y metacrilatos de glicidilo. Son ejemplos de tales epóxidos isocianurato de triglicidilo (TGIC, nombre comercial ARALDIT 810, Huntsman), mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo (nombre comercial ARALDIT PT 910 y 912, Huntsman), glicidilésteres de ácido versático (nombre comercial KARDURA E10, Shell), carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano (ECC), diglicidiléteres a base de bisfenol A (nombre comercial EPIKOTE 828, Shell) etilhexilglicidiléter, butilglicidiléter, tetraglicidiléter de pentaeritrita (nombre comercial POLYPOX R 16, UPPC AG), así como otros tipos de Polylox con grupos epoxi libres. También se pueden emplear mezclas. Preferentemente se emplean ARALDIT PT 910 y 912.

10 Como cocatalizadores d2) entran en consideración acetilacetatos metálicos. Son ejemplos a tal efecto acetilacetato de cinc, acetilacetato de litio y acetilacetato de estaño, por separado o en mezclas. Preferentemente se emplea acetilacetato de cinc.

15 Como cocatalizadores d2) entran además en consideración acetilacetatos amónicos cuaternarios o acetilacetatos cuaternarios. Son ejemplos de tales catalizadores acetilacetato tetrametilamónico, acetilacetato tetraetilamónico, acetilacetato tetrapropilamónico, acetilacetato tetrabutilamónico, acetilacetato benciltrimetilamónico, acetilacetato benciltriethylamónico, acetilacetato tetrametilfosfónico, acetilacetato tetraetilfosfónico, acetilacetato tetrapropilfosfónico, acetilacetato tetrabutilfosfónico, acetilacetato benciltrimetilfosfónico, acetilacetato benciltriethylfosfónico. De modo especialmente preferente se emplean acetilacetato tetraetilamónico y acetilacetato tetrabutilamónico. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales catalizadores.

20

La fracción de cocatalizadores d1) y/o d2) puede ascender a un 0,1 hasta un 5 % en peso, preferentemente a un 0,3 hasta un 2 % en peso, referido a la formulación total del material de matriz.

25 Opcionalmente, las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas, que comprenden grupos uretdiona, pueden contener catalizadores organometálicos adicionales, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, o bien aminas terciarias, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de un 0,001 - 1 % en peso.

30 Para la obtención de las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas, que contienen grupos uretdiona, se pueden añadir los aditivos e) habituales en la química de poliuretanos, como agentes de nivelado, por ejemplo polisiliconas o acrilatos, filtros de protección solar, por ejemplo aminas con impedimento estérico, u otros adyuvantes, como se describieron, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de un 0,05 a un 5 % en peso. A la composición total se pueden añadir cargas y pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio, en una cantidad de hasta un 50 % en peso.

35 Las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona convencionales se pueden endurecer bajo condiciones normales (catálisis DBTL) solo a partir de 160, habitualmente a 180°C (Pieter Gillis de Lange, Powder Coatings and Technology, editorial Vincentz, 2004, cap. 3.3.2.2 página 119).

Con ayuda de las composiciones de poliuretano altamente reactivas y, por consiguiente, que se endurecen a baja temperatura, empleadas según la invención, a 100 hasta 160°C de temperatura de endurecimiento no solo se puede ahorrar energía y tiempo de endurecimiento, sino que también se pueden emplear muchos soportes sensibles a la temperatura.

40 En el ámbito de esta invención, altamente reactivo significa que las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona empleadas según la invención se endurecen a temperaturas de 100 a 160°C, y ciertamente según tipo de soporte. Esta temperatura de endurecimiento asciende preferentemente a 120 hasta 150°C, de modo especialmente preferente de 130 a 140°C. El tiempo para el endurecimiento de la composición de poliuretano empleada según la invención se sitúa en el intervalo de 5 a 60 minutos.

45 Las composiciones de poliuretano altamente reactivas que contienen grupos uretdiona, empleadas según la invención, ofrecen muy buen desarrollo, y con ello una buena capacidad de impregnación, y una excelente estabilidad frente a productos químicos en estado endurecido. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos (por ejemplo IPDI o H<sub>12</sub>MDI) se obtiene adicionalmente una buena estabilidad a la intemperie.

50 Las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas, que contienen grupos uretdiona, empleadas como material matriz según la invención, se presentan en forma pulverulenta y no pegajosa a temperatura ambiente.

5 Estas contienen esencialmente una mezcla de un endurecedor a), los catalizadores según la invención, y  
opcionalmente, pero de modo preferente, un polímero b) (resina). Esta mezcla tiene una Tg de al menos 40°C, y  
generalmente solo reacciona por encima de 100°C para dar un poliuretano reticulado, y por consiguiente forma la  
matriz del compuesto. Esto significa que los productos preimpregnados según la invención, tras su obtención, están  
10 constituidos por el soporte y la composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta aplicada como material  
de matriz, que se presenta en forma no reticulada pero reactiva. Por lo tanto, los productos preimpregnados son  
estables al almacenaje, generalmente varios días e incluso semanas, y por consiguiente se pueden elaborar  
ulteriormente para dar compuestos en cualquier momento. Esta es la diferencia esencial con los 2 componentes ya  
descritos anteriormente, que son reactivos y no son estables al almacenaje, ya que éstos reaccionan  
10 inmediatamente para dar poliuretanos y se reticulan tras la aplicación.

15 La homogeneización de todos los componentes para la obtención de la composición de poliuretano para la  
preparación de productos preimpregnados se puede efectuar en agregados apropiados, como por ejemplo calderas  
de agitación calentables, amasadoras, o también extrusoras, no debiéndose sobrepasar límites superiores de  
temperatura de 120 a 130°C en el caso de tiempos de residencia cortos. La mezcla de los componentes aislados se  
efectúa preferentemente en una extrusora a temperaturas que se sitúan ciertamente por encima de los intervalos de  
fusión de los componentes aislados, pero por debajo de la temperatura a la que se inicia la reacción de reticulación.  
Las masas solidificadas producidas se molturan y se pueden separar en diferentes fracciones, por ejemplo,  
mediante tamizado (por ejemplo diámetro de partícula < 63 µm, 63 - 100µm, >100µm).

20 También es objeto de la invención el empleo de la composición de poliuretano B) altamente reactiva pulverulenta  
según la invención para la obtención de productos preimpregnados, en especial soportes en forma de fibras  
(refuerzos de fibras) constituidos por fibras de vidrio, carbono o aramida, y los compuestos obtenidos a partir de las  
mismas.

25 En principio, la obtención de productos preimpregnados se puede efectuar según cualquier procedimiento,  
preferentemente mediante impregnación de polvo. En este caso, la composición de poliuretano altamente reactiva  
polverulenta se aplica sobre el soporte de modo apropiado mediante un procedimiento de distribución. También son  
posibles procedimientos de sinterización por fluidización, pultrusión, o procedimientos de pulverización.

30 En el caso de impregnación de polvo, el material de matriz – normalmente polímero termoplástico – se presenta en  
forma pulverulenta. Para posibilitar vías de fluencia lo más cortas posible de la fusión de sistemas de matriz  
termoplásticos altamente viscosa para la humectación y envoltura de las fibras, según el estado de la técnica es  
habitual dispersar el polvo termoplástico en aire circulante en el procedimiento en lecho fluidizado, y desplegar el  
filamento en la corriente de aire. De este modo, las partículas de polvo aisladas se pueden llevar a las fibras  
aisladas. Mediante carga electrostática del polvo se puede mejorar adicionalmente la adherencia del polvo. Tras el  
paso por el lecho fluidizado, el filamento con el polvo ligeramente adherido se conduce a través de un tramo de  
calentamiento, en el que se funde el polvo polímero de matriz. A continuación se debe efectuar un paso de  
35 consolidación en la obtención de los componentes compuestos para completar la humectación de los filamentos.

40 En el empleo de la composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta según la invención, no son  
estrictamente necesarios tales procedimientos para el acortamiento de la vía de fluencia, ya que la fusión de  
prepolímeros (fusión de esmalte pulverulento no reticulada) posee una baja viscosidad, apropiada para posibilitar la  
humectación de fibras, lo que representa una ventaja considerable de los productos preimpregnados según la  
invención frente al estado de la técnica.

45 El polvo (total o una fracción) se aplica preferentemente a través de procedimientos de distribución sobre el soporte  
en forma de fibras, por ejemplo sobre bandas de estera de fibra/tejido de vidrio, carbono o aramida, y a continuación  
se fija. Para evitar pérdidas de polvo, el soporte en forma de fibras cargado con polvo se calienta en un tramo de  
calentamiento, de modo preferente directamente tras el proceso de distribución (por ejemplo con proyectores IR), de  
modo que se efectúa una sinterización de las partículas, no debiéndose sobrepasar temperaturas de 80 a 100°C,  
para impedir una reacción del material de matriz altamente reactivo. Estos productos preimpregnados se pueden  
combinar y cortar para dar diferentes formas según demanda.

50 Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de productos preimpregnados mediante aplicación,  
preferentemente mediante procedimientos de distribución, del componente B) sobre el componente A), en caso dado  
fijación de B), preferentemente mediante acción de calor, de modo especialmente preferente mediante sinterización.

Para la consolidación de las capas de producto preimpregnado para dar un único compuesto (componente) y para la  
reticulación del material de matriz según la invención para dar la matriz, los productos preimpregnados se cortan, en  
caso dado se cosen o se fijan de otro modo, y se presnan bajo presión, y en caso dado aplicación de vacío, en un

molde apropiado. En el ámbito de esta invención, este proceso de obtención del compuesto a partir del producto preimpregnado según la invención se efectúa a temperaturas por encima de aproximadamente 100°C a 160°C según tiempo de endurecimiento.

También es objeto de la invención el empleo de productos preimpregnados constituidos esencialmente por

- 5 A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona y
- b) opcionalmente al menos un polímero con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;
- 10 c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- d1) al menos un epóxido
- 15 y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfónico cuaternario;
- e) en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,

20 para la obtención de compuestos en construcción de botes y barcos, en aeronáutica y cosmonáutica, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automotor, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para palas de rotores en instalaciones eólicas.

También son objeto de la invención los componentes compuestos obtenidos a partir de los productos preimpregnados constituidos esencialmente por

- 25 A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano reticulada que contiene grupos uretdiona de la composición según la invención, como matriz.

También es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de componentes compuestos, obteniéndose un producto preimpregnado, constituido por

- 30 A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona y
- b) opcionalmente al menos un polímero con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;
- 35 c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de

d1) al menos un epóxido

y/o

d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfonico cuaternario;

- 5 e) en caso dado substancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos, a temperaturas por encima de 100°C hasta 160°C, en caso dado bajo aplicación de presión y/o vacío.

A continuación se explica la invención mediante ejemplos.

Ejemplos

Representación de la instalación de distribución de laboratorio empleada (Villars Minicoater 200)

- 10 Figura 1

Estera de fibras/tejido de vidrio empleado:

En los ejemplos se emplearon las siguientes esteras de fibras/tejidos de vidrio, a continuación denominados tipo I y tipo II.

- 15 En el caso del tipo I se trata de un tejido de lienzo-vidrio E 281 L Art.Nº 3103 de la firma "Schlösser & Cramer". El tejido tiene un peso por superficie de 280 g/m<sup>2</sup>. En el caso del tipo II GBX 600 Art.Nº 1023 se trata de un tejido de vidrio E cosido biaxialmente (-45/+45) de la firma "Schlösser & Cramer". Se debe entender por el mismo dos capas de haces de fibras, que están superpuestos y desplazados respectivamente en un ángulo de 90 grados. Esta estructura se sostiene por fibras inferiores que, sin embargo, no están constituidas por vidrio. La superficie de las fibras de vidrio está equipada de un encolante estándar, que está modificado con aminosilano. La estera tiene un peso por superficie de 600 g/m<sup>2</sup>.
- 20

Medidas de DSC

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

Composición altamente reactiva pulverulenta

- 25 Se empleó una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta con la siguiente receta para la obtención de los productos preimpregnados y de los compuestos (datos en % en peso):

Ejemplos	Formulación NT (según la invención)
VESTAGON BF 9030 (componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)), Evonik Degussa	33,04
FINEPLUS PE 8078 VKRK20 (componente de resina de poliéster OH-funcional b)), firma DIC	63,14
BYK 361 N	0,5

Ejemplos	Formulación NT (según la invención)
Vestagon SC 5050, catalizador que contiene benzoato tetraetilamónico c)), Evonik Degussa	1,52
Araldit PT 912, (componente epoxi d)), Huntsman	1,80
Proporción NCO : OH	1,4 : 1

- 5 Los materiales de empleo de la tabla desmenuzados se mezclan íntimamente en un mezclador previo y a continuación se homogeneizan en la extrusora hasta 130°C como máximo. Tras el enfriamiento se rompe el producto de extrusión y se molutura con un molino de clavijas. Las fracciones de tamizado empleadas tenían diámetro medio de partícula entre 63 y 100 µm.

#### Propiedades físicas

	Polvo NT
Tg[°C]	aprox. 45
Intervalo de fusión [°C]	alrededor de 84
Temperatura de endurecimiento [°C]	120-140
Alargamiento de rotura de la matriz de poliuretano endurecida [%]	9
Módulo E de la matriz de poliuretano endurecida [MPa]	aprox. 610
Contracción de volumen mediante reticulación	< 0,2 %
Mínimo de viscosidad de la fusión no reticulada	111 °C/330 Pa·s

Mediante la selección de condiciones de sinterización apropiadas durante diversos ensayos previos, en la obtención de productos preimpregnados en el Minicoater se mostraron apropiados los siguientes ajustes:

- 10 Se aplicaron aproximadamente 150 g/polvo sobre un metro cuadrado de estera de fibra de vidrio a una velocidad de banda de aproximadamente 1,2 m/min. Esto corresponde a un grosor de capa de aproximadamente 500 µm con una desviación estándar de aproximadamente 45 µm.

- 15 En el caso de una potencia del proyector IR de 560 W se pudieron obtener de este modo productos preimpregnados a temperaturas entre 75 y 82°C, sinterizándose la composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, careciendo de importancia si los polvos se sinterizaron solo con estructura pulverulenta identificable, o si se formó una fusión sobre la estera de fibra de vidrio, en tanto se mantuviera la reactividad de la composición de poliuretano pulverulenta.

Estabilidad al almacenaje de los productos preimpregnados



La estabilidad al almacenaje de los productos preimpregnados se determinó por medio de las entalpías de reacción de la reacción de reticulación por medio de investigaciones de DSC. Los resultados se representan en la figura 2 y la figura 3.

- 5 La capacidad de reticulación de los productos preimpregnados de PU no se reduce debido al almacenaje a temperatura ambiente al menos durante un intervalo de tiempo de 7 semanas.

### Obtención de componentes compuestos

- 10 Los componentes compuestos se obtuvieron a través de una técnica de prensado en una prensa para compuestos conocida por el especialista. Los productos preimpregnados homogéneos, obtenidos en la instalación de distribución se prensaron en una prensa de mesa para dar materiales compuestos. En el caso de esta prensa de mesa se trata de Polystat 200 T de la firma Schwabenthan, con la que se prensaron los productos preimpregnados a 130 hasta 140°C para dar las correspondientes placas compuestas. La presión se varió entre presión normal y 450 bar. Los prensados dinámicos, es decir, cargas de presión variables, se pueden mostrar ventajosos según tamaño, grosor de componente y composición de poliuretano, y con ello el ajuste de la viscosidad a la temperatura de elaboración, para la humectación de las fibras.

- 15 En un ejemplo se mantuvo la temperatura de la prensa a 135°C, la presión se elevó a 440 bar tras una fase de fusión de 3 minutos, y se mantuvo a este nivel hasta la extracción del componente compuesto de la prensa después de 30 minutos.

- 20 Los componentes compuestos duros, rígidos, resistentes a productos químicos y tenaces obtenidos (producto en placas), con una fracción volumétrica de fibras de > 50 % se investigaron respecto al grado de endurecimiento (determinación a través de DSC). La determinación de la temperatura de transición vítrea de la matriz endurecida muestra el progreso de la reticulación a diferentes temperaturas de endurecimiento. En el caso de la composición de poliuretano empleada, la reticulación es completa después de aproximadamente 25 minutos, no siendo entonces detectable tampoco una entalpía de reacción para la reacción de reticulación. Los resultados se representan en la figura 4.

- 25 Se obtuvieron dos materiales compuestos exactamente en las mismas condiciones, y a continuación se determinaron y compararon sus propiedades. Esta buena reproducibilidad de las propiedades se pudo confirmar también en la determinación de la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSF). En este caso, con una fracción volumétrica de fibras de un 54, o bien un 57 %, se obtuvo una ILSF media de 44 N/mm<sup>2</sup>.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Productos preimpregnados constituidos esencialmente por
- 5 A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- 10 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona y
- b) opcionalmente al menos un polímero con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;
- c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- d1) al menos un epóxido
- y/o
- 15 d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfonico cuaternario;
- e) en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos.
- 2.- Productos preimpregnados según la reivindicación 1, presentando el material de matriz una Tg de al menos 40°C.
- 3.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está contenido material en forma de fibras de vidrio, carbono, materiales sintéticos, como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto, o fibras cerámicas.
- 20 4.- Productos preimpregnados según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como soporte en forma de fibras están contenidos productos planos textiles constituidos por vellones, géneros de punto, géneros de mallas y de punto por trama, troquillones no entrelazados, como tejidos, esteras o trenzados, como materiales de fibras lasgas y de fibras cortas.
- 25 5.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que las composiciones de poliuretano pulverulentas altamente reactivas, que comprenden grupos uretdiona, contienen esencialmente mezclas de un polímero que presenta grupos funcionales b) como resina y di- o poliisocianatos que contienen grupos uretdiona como endurecedor a).
- 30 6.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que se emplean di- o poliisocianatos seleccionados a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiecilhexilmetano (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI) y/o diisocianato de norbornano (NBDI), de modo especialmente preferente IPDI, HDI, TMDI y H<sub>12</sub>MDI, siendo empleables también los isocianuratos.
- 35 7.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, constituidos esencialmente por
- A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente

- 5 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadicción de poliisocianatos alifáticas, (ciclo)alifáticas o cicloalifáticas que contienen grupos uretdiona, y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C, y en forma líquida por encima de 125°C, y presentando un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso y un contenido en uretdiona de un 3-25 % en peso,
- b) al menos un polímero que contiene grupos hidroxilo, que se presenta en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C, y presenta un índice de OH entre 20 y 200 mg de KOH/gramo;
- 10 c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- d1) al menos un epóxido
- y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfonico cuaternario;
- 15 e) en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,
- de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que en cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,6 a 0,9.
- 20 8.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que, como componente c), están contenidos
- formiato tetrametilamónico, acetato tetrametilamónico,
- propionato tetrametilamónico, butirato tetrametilamónico,
- benzoato tetrametilamónico, formiato tetraetilamónico,
- acetato tetraetilamónico, propionato tetraetilamónico,
- 25 butirato tetraetilamónico, benzoato tetraetilamónico,
- formiato tetrapropilamónico, acetato tetrapropilamónico,
- propionato tetrapropilamónico, butirato tetrapropilamónico,
- benzoato tetrapropilamónico, formiato tetrabutilamónico,
- acetato tetrabutilamónico, propionato tetrabutilamónico,
- 30 butirato tetrabutilamónico y benzoato tetrabutilamónico y
- acetato tetrabutifosfónico, formiato tetrabutifosfónico y
- acetato etiltrifenilfosfónico, triazolato tetrabutifosfónico,
- fenolato tetrafenilfosfónico y decanoato trihexiltetradecilfosfónico,
- hidróxido metiltributilamónico, hidróxido metiltriethylamónico,

- hidróxido tetrametilamónico, hidróxido tetraetilamónico,  
hidróxido tetrapropilamónico, hidróxido tetrabutilamónico,  
hidróxido tetrapentilamónico, hidróxido tetrahexilamónico,  
hidróxido tetraoctilamónico, hidróxido tetradecilamónico,  
5 hidróxido tetradeciltrihexilamónico, hidróxido tetraoctadecilamónico,  
hidróxido benciltrimetilamónico, hidróxido benciltrietilamónico,  
hidróxido trimetilfenilamónico, hidróxido trietilmetilamónico,  
hidróxido trimetilvinilamónico, metanolato metiltributilamónico,  
metanolato metiltrietilamónico, metanolato tetrametilamónico,  
10 metanolato tetraetilamónico, metanolato tetrapropilamónico,  
metanolato tetrabutilamónico, metanolato tetrapentilamónico,  
metanolato tetrahexilamónico, metanolato tetraoctilamónico,  
metanolato tetradecilamónico, metanolato tetradeciltrihexilamónico,  
metanolato tetraoctadecilamónico, metanolato benciltrimetilamónico,  
15 metanolato benciltrietilamónico, metanolato trimetilfenilamónico,  
metanolato trietilmetilamónico, metanolato trimetilvinilamónico,  
etanolato metiltributilamónico, etanolato metiltrietilamónico,  
etanolato tetrametilamónico, etanolato tetraetilamónico,  
etanolato tetrapropilamónico, etanolato tetrabutilamónico,  
20 etanolato tetrapentilamónico, etanolato tetrahexilamónico,  
metanolato tetraoctilamónico, etanolato tetradecilamónico,  
etanolato tetradeciltrihexilamónico, etanolato tetraoctadecilamónico,  
etanolato benciltrimetilamónico, etanolato benciltrietilamónico,  
etanolato trimetilfenilamónico, etanolato trietilmetilamónico,  
25 etanolato trimetilvinilamónico, bencilato metiltributilamónico,  
bencilato metiltrietilamónico, bencilato tetrametilamónico,  
bencilato tetraetilamónico, bencilato tetrapropilamónico,

- bencilato tetrabutilamónico, bencilato tetrapentilamónico,  
 bencilato tetrahexilamónico, bencilato tetraoctilamónico,  
 bencilato tetradecilamónico, bencilato tetradeciltrihexilamónico,  
 bencilato tetraoctadecilamónico, bencilato benciltrimetilamónico,  
 5 bencilato benciltrietilamónico, bencilato trimetilphenilamónico,  
 bencilato trietilmetilamónico, bencilato trimetilvinilamónico,  
 fluoruro tetrametilamónico, fluoruro tetraetilamónico,  
 fluoruro tetrabutilamónico, fluoruro tetraoctilamónico,  
 fluoruro benciltrimetilamónico, hidróxido tetrabutilfosfónico,  
 10 fluoruro tetrabutilfosfónico, cloruro tetrabutilamónico,  
 bromuro tetrabutilamónico, yoduro tetrabutilamónico,  
 cloruro tetraetilamónico, bromuro tetraetilamónico,  
 yoduro tetraetilamónico, cloruro tetrametilamónico,  
 bromuro tetrametilamónico, yoduro tetrametilamónico,  
 15 cloruro benciltrimetilamónico, cloruro benciltrietilamónico,  
 cloruro benciltripropilamónico, cloruro benciltributilamónico,  
 cloruro metiltributilamónico, cloruro metiltripropilamónico,  
 cloruro metiltrietilamónico, cloruro metiltrifenilamónico,  
 cloruro feniltrimetilamónico, bromuro benciltrimetilamónico,  
 20 bromuro benciltrietilamónico, bromuro benciltripropilamónico,  
 bromuro benciltributilamónico, bromuro metiltributilamónico,  
 bromuro metiltripropilamónico, bromuro metiltrietilamónico,  
 bromuro metiltriphenilamónico, bromuro feniltrimetilamónico,  
 yoduro benciltrimetilamónico, yoduro benciltrietilamónico,  
 25 yoduro benciltripropilamónico, yoduro benciltributilamónico,  
 yoduro metiltributilamónico, yoduro metiltripropilamónico,  
 yoduro metiltrietilamónico, yoduro metiltriphenilamónico y

- yoduro feniltrimetilamónico, hidróxido metiltributilamónico,  
 hidróxido metiltrietilamónico, hidróxido tetrametilamónico,  
 hidróxido tetraetilamónico, hidróxido tetrapropilamónico,  
 hidróxido tetrabutilamónico, hidróxido tetrapentilamónico,  
 5 hidróxido tetrahexilamónico, hidróxido tetraoctilamónico,  
 hidróxido tetradecilamónico, hidróxido tetradeciltrihexilamónico,  
 hidróxido tetraoctadecilamónico, hidróxido benciltrimetilamónico,  
 hidróxido benciltrietilamónico, hidróxido trimetilphenilamónico,  
 hidróxido trietilmetilamónico, hidróxido trimetilvinilamónico,  
 10 fluoruro tetrametilamónico, fluoruro tetraetilamónico,  
 fluoruro tetrabutilamónico, fluoruro tetraoctilamónico y  
 fluoruro benciltrimetilamónico, en general o en mezclas.
- 9.- Productos preimpregnados según la reivindicación 8, caracterizados por que, como componente c), están contenidos benzoato tetraetilamónico y/o hidróxido tetrabutilamónico.
- 15 10.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que, como componente d1), están contenidos glicidiléteres, glicidilésteres, epóxidos alifáticos, diglicidiléteres a base de bisfenol A y metacrilatos de glicidilo, por separado o en mezclas.
- 20 11.- Productos preimpregnados según la reivindicación 10, caracterizados por que, como componente d1), están contenidos isocianurato de triglicidilo, mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo, glicidilésteres de ácido versático, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano (ECC), diglicidiléteres a base de bisfenol A), etilhexilglicidiléter, butilglicidiléter, tetraglicidiléter de pentaeritrita o tipos de Polylox con grupos epoxi libres, por separado o en mezclas.
- 25 12.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que, como componente d2), están contenidos acetilacetato de cinc, acetilacetato de litio y acetilacetato de estaño, por separado o en mezclas.
- 30 13.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que, como catalizador d2), están contenidos compuestos seleccionados a partir de acetilacetato tetrametilamónico, acetilacetato tetraetilamónico, acetilacetato tetrapropilamónico, acetilacetato tetrabutilamónico, acetilacetato benciltrimetilamónico, acetilacetato benciltrietilamónico, acetilacetato tetrametilfosfónico, acetilacetato tetraetilfosfónico, acetilacetato tetrapropilfosfónico, acetilacetato tetrabutilfosfónico, acetilacetato benciltrimetilfosfónico, acetilacetato benciltrietilfosfónico, por separado o en mezclas.
- 35 14.- Productos preimpregnados según la reivindicación 13, caracterizados por que están contenidos acetilacetato tetraetilamónico o acetilacetato tetrabutilamónico.
- 15.- Procedimiento para la obtención de productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14 precedentes mediante aplicación, preferentemente mediante procedimientos de distribución, del componente B) sobre el componente A), en caso dado fijación de B) preferentemente mediante acción de calor, de modo especialmente preferente mediante sinterización.
- 40 16.- Empleo de las composiciones de poliuretano altamente reactivas pulverulentas B) según al menos una de las reivindicaciones 5 a 14 para la obtención de productos preimpregnados, en especial con soportes en forma de fibras constituidos por fibras de vidrio, carbono o aramida.

17.- Empleo de los productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, constituidos esencialmente por

- 5 A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- 10 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona y
- b) opcionalmente al menos un polímero con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;
- c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- 15 d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- d1) al menos un epóxido
- y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfonico cuaternario;
- e) en caso dado sustancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,

20 para la obtención de compuestos en construcción de botes y barcos, en aeronáutica y cosmonáutica, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automotor, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para palas de rotores en instalaciones eólicas.

18.- Componentes compuestos constituidos esencialmente por productos preimpregnados según una de las reivindicaciones 1 a 14.

19.- Procedimiento para la obtención de componentes compuestos, obteniéndose un producto preimpregnado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, constituido esencialmente por

- 25 A) al menos un soporte en forma de fibras y
- B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva pulverulenta, que contiene grupos uretdiona, como material de matriz, que contiene esencialmente
- 30 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona y
- b) opcionalmente al menos un polímero con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;
- c) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión; y
- 35 d) un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- d1) al menos un epóxido
- y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfonico cuaternario;

e) en caso dado substancias auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,  
a temperaturas por encima de 100°C hasta 160°C, en caso dado bajo aplicación de presión y/o vacío.



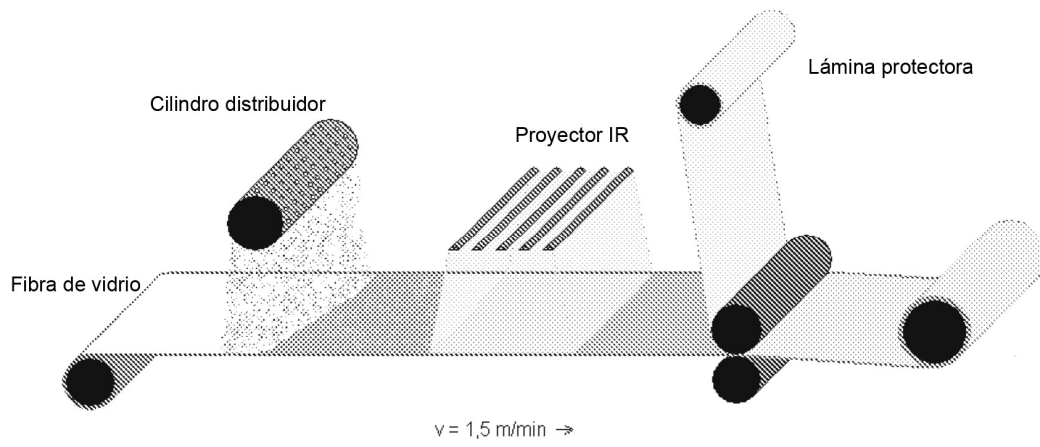


Figura 1

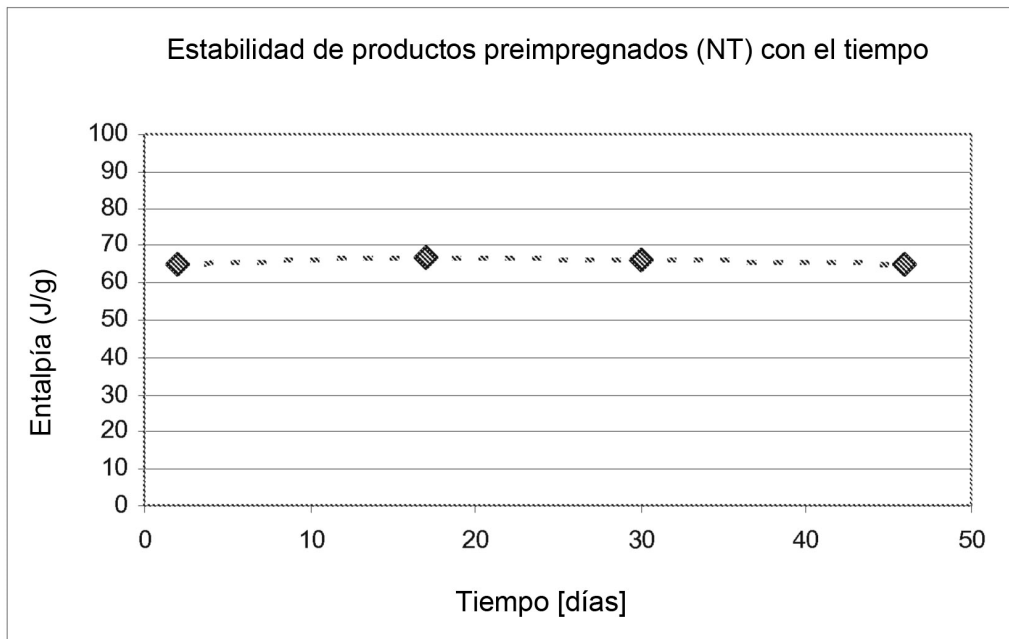


Figura 2

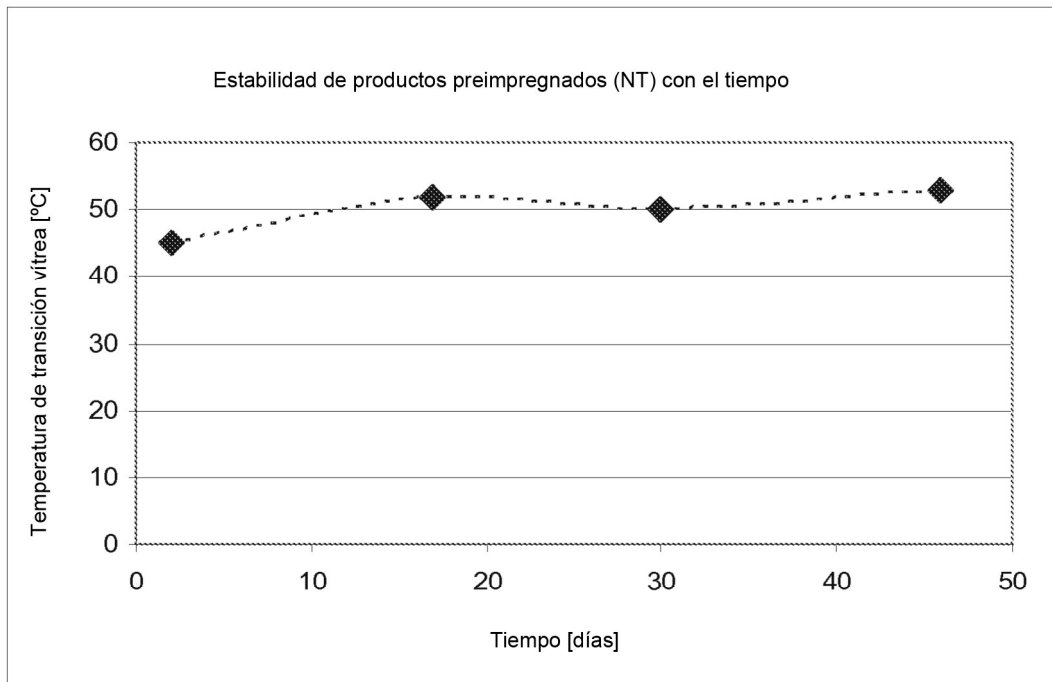


Figura 3

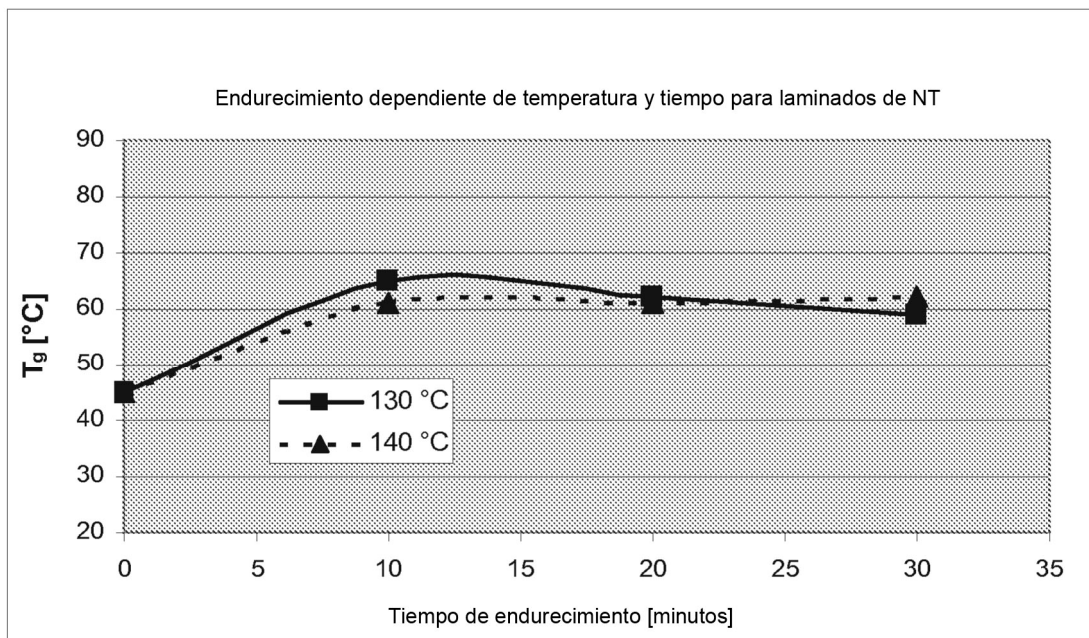


Figura 4