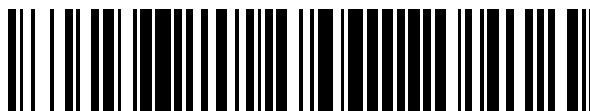


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 817**

51 Int. Cl.:

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2014** **PCT/EP2014/053705**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14139796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2014** **E 14707975 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017** **EP 2970606**

54 Título: **Productos semiacabados compuestos y piezas moldeadas producidas a partir de los mismos, así como piezas moldeadas producidas directamente a base de (met)acrilatos hidroxifuncionalizados y uretdionas que se reticulan duroplásticamente por medio de radiación**

30 Prioridad:

11.03.2013 DE 102013204124

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

20.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SPYROU, EMMANOUIL;
SCHMITT, GÜNTER;
SCHMIDT, FRIEDRICH GEORG;
REEMERS, SANDRA;
OLLAND, BIRTE;
SPITTLER, MICHAEL y
LOESCH, HOLGER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 642 817 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 semiacabados compuestos y piezas moldeadas producidas a partir de los mismos, así como piezas moldeadas producidas directamente a base de (met)acrilatos hidroxifuncionalizados y uretdionas que se reticulan duroplásticamente por medio de radiación

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de preimpregnados de poliuretano y cuerpos moldeados obtenidos a partir de los mismos (componentes compuestos). Para la obtención de preimpregnados, o bien componentes, se mezcla monómeros de (met)acrilato, polímeros de (met)acrilato, monómeros de (met)acrilato hidroxifuncionalizados y/o polímeros de (met)acrilato hidroxifuncionalizados con materiales de uretdiona. Opcionalmente se pueden añadir aún fotoiniciadores. Esta mezcla o disolución se aplica según procedimientos conocidos sobre material fibroso, como por ejemplo fibras de carbono, fibras de vidrio o fibras de polímero, como por ejemplo fibras de carbono, fibras de vidrio o fibras de polímero, y se polimeriza con ayuda de radiación o aplicaciones de plasma.

Tras polimerización, por ejemplo a temperatura ambiente o hasta 80°C se producen termoplásticos, o bien preimpregnados termoplásticos, que se pueden conformar aun posteriormente. Los componentes de (met)acrilato hidroxifuncionalizados se pueden reticular a continuación con las uretdionas ya presentes en el sistema mediante temperatura elevada. De este modo se pueden generar duroplásticos, o bien componentes compuestos reticulados estables dimensionalmente.

Materiales reforzados con fibras en forma de preimpregnados se emplean ya en muchas aplicaciones industriales debido a su cómodo manejo y a la elevada eficiencia en la elaboración en comparación con la tecnología wet-lay-up alternativa.

Los usuarios industriales de tales sistemas, además de tiempos de ciclo más rápidos y estabilidades al almacenaje más elevadas – también a temperatura ambiente – exigen adicionalmente una posibilidad de cortar los preimpregnados, sin que las herramientas de corte se contaminen con el material de matriz, frecuentemente adhesivo, en el corte y lay-up automatizado de las capas preimpregnadas aisladas.

Diversos procesos de conformado, como por ejemplo el procedimiento de Reaction-Transfer-Moulding (RTM), comprenden la introducción de fibras de refuerzo en un molde, el cierre del molde, la introducción de la formulación resinica reticulable en el molde, y la subsiguiente reticulación de la resina, típicamente mediante alimentación de calor.

Una de las limitaciones de tal proceso es la inserción de las fibras de refuerzo en el molde, relativamente complicada. Las capas aisladas de tejido o tela se deben cortar y adaptar a las diferentes geometrías del molde. Esto puede requerir mucho tiempo, y también ser complicado, en especial si los cuerpos moldeados pueden contener también núcleos de espuma u otro material. En este caso serían deseables refuerzos de fibras moldeables previamente, con manejo sencillo y posibilidades de deformación existentes.

35 Estado de la técnica

Además de poliésteres, ésteres vinílicos y sistemas epoxi, existe una serie de resinas especializadas en el sector de sistemas de matriz reticulantes. Entre estos cuentan también resinas de poliuretano, que se emplean en especial para la obtención de perfiles compuestos a través de procedimientos de pultrusión debido a su tenacidad, tolerancia a daños y resistencia. Frecuentemente se cita como inconveniente la toxicidad de los isocianatos empleados. No obstante, también se puede considerar crítica la toxicidad de sistemas epoxi y los componentes endurecedores aquí empleados. Esto es válido en especial para sensibilizaciones y alergias conocidas.

Se describen preimpregnados y compuestos obtenidos a partir de los mismos a base de sistemas epoxi, por ejemplo, en los documentos WO 98/50211, EP 309 221, EP 297 674, WO 89/04335 y US 4,377,657. En el documento WO 2006/043019 se describe un procedimiento para la obtención de preimpregnados a base de polvos resinicos epoxi-poliuretano. Por lo demás son conocidos preimpregnados a base de termoplásticos pulverulentos como matriz.

En el documento WO 99/64216 se describen preimpregnados y compuestos, así como un método para su obtención, en el que se emplean emulsiones con partículas de polímero tan reducidas que se posibilita la envoltura de fibras aisladas. Los polímeros de partículas tienen una viscosidad de al menos 5000 centipoise, y son termoplásticos, o bien polímeros de poliuretano reticulados.

En el documento EP 0590702 se describen impregnaciones pulverulentas para la obtención de preimpregnados, en las que el polvo está constituido por una mezcla de un termoplástico y un monómero, o bien prepolímero reactivo. El documento WO 2005/091715 describe igualmente el empleo de termoplásticos para la obtención de preimpregnados.

- 5 Preimpregnados con una matriz a base de poliuretanos de 2 componentes (2-K-PUR) son igualmente conocidos. La categoría de 2-K-PUR comprende esencialmente los clásicos sistemas reactivos de poliuretano-resina. En principio se trata de un sistema constituido por dos componentes separados. Mientras que la parte decisiva de un componente es siempre un poliisocianato, como por ejemplo diisocianatos de metilendifenilo polímeros (MDI), en el
- 10 segundo componente ésta está constituida por polioles, o bien también mezclas de aminas o amina-poliol en desarrollos más recientes. 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. Los sistemas de 2-componentes tienen un tiempo de elaboración limitado (período de aplicación, vida útil) tras el mezclado de ambos componentes, ya que la reacción que se establece conduce al aumento de viscosidad paulatino, y finalmente a la gelificación del sistema. En este caso, numerosas magnitudes de influencia determinan el tiempo efectivo de su elaborabilidad: reactividad de reactivos, catálisis, concentración, solubilidad, contenido en
- 15 humedad, proporción NCO/OH y temperatura ambiente son los más importantes [véase a tal efecto: Lackharze, Stoye/Freitag, editorial Hauser 1996, páginas 210/212]. El inconveniente de preimpregnados a base de tales sistemas 2-K-PUR consiste en que se dispone solo de un tiempo breve de elaboración del preimpregnado para dar un compuesto. Por lo tanto, tales preimpregnados no son estables al almacenaje más de varias horas, ni mucho
- 20 menos días.

Aparte de la diferente base de agente aglutinante, esmaltes endurecibles por humedad corresponden sensiblemente a sistemas 2K análogos, tanto en su composición, como también en sus propiedades. En principio se emplean los mismos disolventes, pigmentos, cargas y agentes auxiliares. Por el contrario que esmaltes 2K, estos sistemas no toleran ningún tipo de humedad antes de su aplicación por motivos de estabilidad.

- 25 En los documentos DE 102009001793.3 y DE 102009001806.9 se describe un procedimiento para la obtención de preimpregnados estables al almacenaje, constituidos esencialmente por A) al menos un soporte fibroso y B) al menos una composición de poliuretano pulverulenta como material de matriz. En este caso, los sistemas pueden presentar también poli(met)acrilatos como agente co-aglutinante o componente de polioli. En el documento DE 102010029355.5, tales composiciones se introducen en el material fibroso mediante un procedimiento de
- 30 impregnación en fusión directa, en el documento 102010030234.1 mediante un tratamiento previo con disolventes. El inconveniente de estos sistemas es la alta viscosidad en fusión, o bien el empleo de disolventes, que se deben eliminar entre tanto, o bien también pueden traer consigo inconvenientes desde el punto de vista toxicológico.

Cometido

- 35 El cometido de la presente invención, en el contexto del estado de la técnica, era poner a disposición nueva tecnología de preimpregnados que posibilitara un procedimiento más sencillo para la obtención de sistemas preimpregnados manejables sin problemas.

- En especial era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de preimpregnados, que posibilitara una estabilidad al almacenaje y/o tiempo de elaboración (período de aplicación, vida útil) claramente prolongado frente al estado de la técnica. Además, la pérdida de peso, en especial en forma de
- 40 una evaporación del diluyente reactivo, se debe mantener a menos de un 20 % respecto a la matriz.

Solución

Las tareas se solucionan por medio de un procedimiento novedoso para la producción de productos semiacabados compuestos y su elaboración subsiguiente para dar piezas moldeadas. Este procedimiento novedoso presenta los siguientes pasos de procedimiento:

- 45 I. Producción de una composición reactiva que contiene una composición, presentando esta composición al menos A) un componente resínico reactivo a base de (met)acrilato, presentando al menos un integrante del componente resínico grupos hidroxilo, amina y/o tiol, B) al menos un di- o poliisocianato bloqueado internamente y/o bloqueado con agentes de bloqueo, y C) opcionalmente al menos un fotoiniciador. El paso de procedimiento I se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante agitación simple de los tres componentes,

- 50 II. Impregnación directa de un soporte en forma de fibras con la composición de I.,

III. Endurecimiento del componente resínico en la composición por medio de radiación electromagnética, radiación electrónica o un plasma,

IV. Conformación para dar la pieza moldeada posterior, y

V. Endurecimiento del componente de isocianato en la composición.

En este caso, la proporción cuantitativa de componente resínico respecto a componente de isocianato se sitúa entre 90 a 10 y 50 a 50. De modo muy especialmente preferente, el componente resínico y el componente de isocianato se presentan en una proporción respectiva tal que por cada grupo hidroxilo de componente resínico 1 se suprime 0,3 a 1,0, preferentemente 0,4 a 0,9, de modo especialmente preferente 0,45 a 0,55 grupos uretdiona – esto corresponde a 0,6 hasta 2,0, preferentemente 0,8 a 1,8, y de modo especialmente preferente 0,9 a 1,1 grupos isocianato del componente de isocianato bloqueados externamente.

En especial, el componente resínico se compone al menos de un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 1 a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente un 2 a un 10 % en peso de reticulante, un 30 a un 100 % en peso, preferentemente un 40 a un 80 % en peso, y de modo especialmente preferente un 40 a un 60 % en peso de monómeros, un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 30 % en peso de uno o varios prepolímeros, y un 0 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 8 % en peso, y de modo especialmente preferente un 3 a un 6 % en peso de fotoiniciadores. En el caso del fotoiniciador se trata preferentemente de hidroxicetonas y/o bisacilfosfinas.

La ventaja de este sistema según la invención consiste en la obtención de un semiproducto/preimpregnado termoplástico conformable, que se reticula duroplásticamente en un paso adicional en la obtención de componentes compuestos. La formulación de partida es líquida, y con ello apropiada para la impregnación de material fibroso sin adición de disolventes. Los semiproductos son estables al almacenaje a temperatura ambiente. Las piezas moldeadas producidas disponen de una estabilidad termodimensional elevada en comparación con otros sistemas de poliuretano. En comparación con sistemas epoxi comunes, éstas se distinguen por una flexibilidad más elevada. Además, tales matrices pueden presentar diseño sólido a la luz, y por lo tanto se pueden emplear para la obtención de piezas de carbón lisas sin esmaltado adicional.

Sorprendentemente se descubrió que se pueden obtener semiproductos compuestos suficientemente impregnados, reactivos y estables al almacenaje al prepararse éstos con la combinación citada anteriormente, constituida por una resina de reacción de (met)acrilato y un componente de isocianato. De este modo se obtiene semiproductos compuestos con propiedades de elaboración al menos iguales, pero también mejoradas frente al estado de la técnica, que se pueden emplear para la obtención de compuestos eficientes para las más diversas aplicaciones en el sector de la industria de construcción, automóviles, aeronautica y cosmonáutica, de técnica energética (instalaciones eólicas) y en construcción de botes y barcos. Las composiciones reactivas empleables según la invención son ecológicas, económicas, presentan buenas propiedades mecánicas, se pueden elaborar fácilmente, y tras endurecimiento se distinguen por una buena estabilidad climática, así como por una proporción equilibrada entre dureza y flexibilidad.

El concepto semiproductos compuestos en el ámbito de esta invención se emplea como sinónimo de los conceptos preimpregnado y chapa orgánica. En el caso de un preimpregnado se trata generalmente de un precursor de componentes compuestos duroplásticos. En el caso de una chapa orgánica se trata normalmente de un correspondiente precursor de componentes compuestos termoplásticos.

En una forma de realización especial, el componente resínico contiene adicionalmente (met)acrilatos de uretano. En tal forma de realización, el componente resínico está compuesto por un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 1 a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente un 2 a un 10 % en peso de reticulante, un 30 a un 99 % en peso, preferentemente un 40 a un 80 % en peso, y de modo especialmente preferente un 40 a un 60 % en peso de monómeros, un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 30 % en peso de uno o varios prepolímeros, un 1 a un 20 % en peso, preferentemente un 2 a un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente un 4 a un 8 % en peso de (met)acrilatos de uretano, y un 0 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 8 % en peso, y de modo especialmente preferente un 3 a un 6 % en peso de fotoiniciadores.

En el caso de los fotoiniciadores empleados preferentemente se puede tratar en especial de hidroxicetonas y/o bisacilfosfinas, así como de mezclas de éstas. Los fotoiniciadores, en el caso de que éstos se añadan, están contenidos en una concentración entre un 0,2 y un 10,0 % en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 3 % en peso, y de modo especialmente preferente un 3 a un 6 % en peso en la composición.

Soporte

El material soporte en el semiproducto compuesto está caracterizado por que los soportes fibrosos están constituidos en su mayor parte por vidrio, carbono, materiales sintéticos, como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas. Los soportes fibrosos se presentan como laminado textil constituido por vellón, tejidos, géneros de punto y géneros de punto por trama, troquillones no entrelazados, como tejidos, telas o trenzados, como materiales de fibras largas o cortas.

En detalle se presenta la siguiente ejecución: el soporte fibroso en la presente invención está constituido por material fibroso (también llamado fibras de refuerzo frecuentemente). En general es apropiado cualquier material que constituye las fibras, pero preferentemente se emplea material fibroso 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 o vidrio. Del mismo modo se pueden obtener componentes compuestos híbridos con preimpregnados de diversos soportes fibrosos. Debido a su precio relativamente reducido, las fibras de vidrio son los tipos de fibra empleados con mayor frecuencia. 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). Las fibras de carbono se emplean en general en materiales de unión de alto rendimiento, donde también la densidad reducida en relación con fibras de vidrio, con resistencia simultáneamente elevada, es un factor importante. Fibras de carbono (también fibras de carbón) son fibras obtenidas industrialmente a partir de materiales de partida que contienen carbono, que se transforman en carbono en disposición tipo grafito mediante pirólisis. Se diferencia entre tipos isótropos y anisótropos: fibras isótropas poseen solo resistencias reducidas y menor significado técnico, fibras anisótropas muestran resistencias y rigideces elevadas con alargamiento de rotura simultáneamente reducido. En este caso se denominan fibras naturales todas las fibras textiles y todos los materiales fibrosos que se obtienen a partir de material vegetal y animal (por ejemplo fibras de madera, celulosa, algodón, cáñamo, yute, lino, sisal, bambú). Fibras de aramida, al igual que fibras de carbono, presentan un coeficiente de dilatación térmica negativo, es decir, se acortan en el calentamiento. Su resistencia específica y su módulo de elasticidad son claramente más reducidos que los de las fibras de carbono. En combinación con el coeficiente de dilatación positivo de la resina matriz se pueden elaborar componentes de alta precisión dimensional. Frente a materiales sintéticos reforzados con fibra de carbono, la resistencia a la presión de materiales compuestos de fibra de aramida es claramente menor. Nombres de marcas conocidos para fibras de aramida son Nomex® y Kevlar® de DuPont, o Teijinconex®, Twaron® y Technora® de Teijin. Son especialmente apropiados y preferentes soportes de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas. En el caso del material fibroso se trata de un laminado textil. Son apropiados laminados textiles constituidos por vellón, al igual que los denominados géneros de punto, como géneros de punto y géneros de punto por trama, pero también troquillones no entrelazados, como tejidos, telas o trenzados. Además se diferencia entre materiales de fibras largas o cortas como soporte. Del mismo modo, según la invención son apropiados rovings e hilos. Todos los citados materiales son apropiados como soporte fibroso en el ámbito de la invención. "Composites Technologien", Paolo Ermanni (versión 4), Script zur Vorlesung ETH Zürich, Agosto de 2007, capítulo 7, contiene una sinopsis sobre fibras de refuerzo.

Componente de isocianato

Como componente de isocianato se emplean di- y poliisocianatos bloqueados con agentes de bloqueo como primera forma de realización, o bloqueados internamente como segunda forma de realización. En el caso de los isocianatos bloqueados internamente se trata de las denominadas uretdionas. Los di- y poliisocianatos empleados según la invención pueden estar constituidos por cualquier di- y/o poliisocianato aromático, alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático. En el documento DE 102010030234.1 se encuentra una relación de posibles di- y poliisocianatos, así como reactivos para su bloqueo externo.

Los poliisocianatos empleados según la invención están bloqueados externamente en una primera forma de ejecución. A tal efecto entran en consideración agentes de bloqueo externos, como se pueden encontrar, a modo de ejemplo, en el documento DE102010030234.1. En el caso de los di- o poliisocianatos empujados en esta forma de realización se trata preferentemente de diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H₁₂MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI) y/o diisocianato de norbornano (NBDI), siendo empleables también los isocianuratos. Los agentes de bloqueo preferentes se seleccionan a partir de acetoacetato de etilo, diisopropilamina, metiletilcetoxima, malonato de dietilo, ε-caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol o fenoles substituidos y/o 3,5-dimetilpirazol. Los componentes endurecedores empleados de modo especialmente preferente son aductos de diisocianato de isofozona (IPDI), que contienen agrupaciones isocianurato y estructuras isocianato bloqueadas con ε-caprolactama.

Adicionalmente, el componente de isocianato puede contener un 0,01 a un 5,0 % en peso de catalizadores. Como catalizadores se emplean preferentemente compuestos organometálicos, como dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño o neodecaonato de bismuto, y/o aminas terciarias, de modo especialmente preferente 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano. Las aminas terciarias se emplean en especial en concentraciones entre un 0,001 y un 1 % en peso. Estas composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se pueden endurecer, a modo de ejemplo, en condiciones normales, por ejemplo con catálisis DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de unos 180°C.

En una segunda forma de realización preferente, los componentes de isocianato se presentan con un bloqueo interno. El bloqueo interno se efectúa mediante una formación de dímero a través de estructuras uretdiona, que se disocian de nuevo en las estructuras de isocianato presentes originalmente a temperatura elevada, y con ello inician la reticulación con el aglutinante.

Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona son bastante cononicos 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 proporciona una sinopsis extensa sobre procedimientos relevantes industrialmente para la dimerización de isocianatos para dar uretdionas. La reacción de isocianatos a uretdionas se efectúa en general en presencia de catalizadores de dimerización solubles, como por ejemplo dialquilaminopiridinas, trialquifosfinas, 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. Para la obtención de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona es apropiada en principio una amplia gama de isocianatos. Se pueden emplear los di- y poliisocianatos citados anteriormente.

Tanto la forma de ejecución de isocianatos bloqueados externamente, como también para la forma de ejecución de uretdionas, son preferentes di- y poliisocianatos de cualquier di- y/o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático. Según la invención se emplean diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} 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 son empleables IPDI, HDI, TMDI y H_{12} MDI, siendo empleables también los isocianuratos.

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 contienen grupos uretdiona a) comprende la reacción de grupos NCO libres con monómeros o polímeros que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo poliésteres, politioéteres, 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).

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 un 6 a un 18 % en peso (calculado como $C_2N_2O_2$, peso molecular 84). Son preferentes poliésteres y dialcoholes monómeros. Además de los grupos uretdiona, los endurecedores pueden presentar también estructuras de isocianurato, biuret, alofanato, uretano y/o urea.

El componente de isocianato se presenta en forma sólida por debajo de 40°C, y en forma líquida por encima de 125°C. En caso dado, el componente de isocianato puede contener otras sustancias auxiliares y aditivos conocidos a partir de la química de poliuretano. En relación con la forma de ejecución que contiene uretdiona, el componente de isocianato presenta un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso, y un contenido en uretdiona de un 3 a un 25 % en peso.

Además, la composición de isocianato de esta forma de ejecución puede contener un 0,01 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 2 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales de amonio cuaternarias, preferentemente sales de tetraalquilamonio, y/o sales de fosfonio cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión, y un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,3 a un 2 % en peso de al menos un co-catalizador, seleccionado a partir de al menos un epóxido y/o al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato de fosfonio cuaternario. Todos los datos cuantitativos respecto a los (co)catalizadores se refieren a la formulación total de material de matriz. Son ejemplos de acetilacetatos metálicos acetilacetato de cinc, acetilacetato de litio y acetilacetato de estaño, por separado o en mezclas. Preferentemente se emplea acetilacetato de cinc. Se encuentran ejemplos de catalizadores en el documento DE 102010030234.1. De modo especialmente preferente se emplean acetilacetato tetraetilamónico y acetilacetato tetrabutilamónico. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales catalizadores.

Se encuentran ejemplos de los catalizadores en el documento DE 102010030234.1. Estos catalizadores se pueden emplear por separado o en mezclas. Preferentemente se emplean benzoato de tetraetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio.

Como co-catalizadores que contienen epóxido, en este caso entran en consideración, por ejemplo, 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), glicidiléteres de ácido versático (nombre comercial KARDURA E10, Shell), carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano (ECC), diglicidiléter 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 Polypox con grupos epoxi libres. También se pueden emplear mezclas. Preferentemente se emplean ARALDIT PT 910 y 912.

- Según composición del componente de isocianato reactivo o altamente reactivo empleado, y en caso dado catalizadores añadidos, se puede variar en amplios intervalos tanto la velocidad de reacción de reticulación en la obtención de componentes compuestos, como también las propiedades de la matriz.

Componentes resínicos

Según la invención se emplean como componentes resínicos resinas de reacción a base de metacrilato. El componente resínico empleado según la invención presenta en especial la siguiente composición:

- 10 - un 30 a un 100 % en peso, preferentemente un 40 a un 80 % en peso, y de modo especialmente preferente un 40 a un 60 % en peso de monómeros, preferentemente (met)acrilatos y/o componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
- un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 30 % en peso de uno o varios prepolímeros,
- un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 1 a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente un 2 a un 10 % en peso de reticulantes, seleccionados preferentemente a partir del grupo de oligo-
- 15 di(met)acrilatos,
- un 0 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 8 % en peso, y de modo especialmente preferente un 3 a un 6 % en peso de fotoiniciadores, preferentemente hidroxicetonas y/o bisacilfosfinas.

En este caso, la notación (met)acrilatos comprende tanto metacrilatos, como también acrilatos, así como mezclas de metacrilatos y acrilatos.

- 20 De manera adicional, aún pueden estar contenidos opcionalmente otros componentes. Como productos auxiliares y aditivos se pueden emplear adicionalmente reguladores, plastificantes, estabilizadores y/o inhibidores. Además se pueden añadir colorantes, cargas, agentes humectantes, dispersantes y auxiliares de dilución, agentes adhesivos, estabilizadores UV, antiespumantes y aditivos reológicos. El componente resínico puede contener en especial los siguientes componentes adicionales:
- 25 - un 1 a un 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano.

- Para la presente invención es decisivo que los monómeros y/o prepolímeros del componente resínico presenten grupos funcionales. Como tales grupos funcionales son apropiados grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos tiol, que reaccionan con los grupos isocianato libres, o bien grupos uretdiona del componente de isocianato, bajo adición, y por consiguiente se reticular y endurecen adicionalmente. Un componente resínico presenta en este caso, a modo de ejemplo, un índice de OH de 10 a 100, preferentemente de 20 a 500 mg, de modo especialmente preferente de 20 a 150 mg de KOH/gramo. La cantidad de grupos funcionales se selecciona en especial de modo que por cada grupo funcional de los componentes resínicos se suprime 0,6 a 2,0 equivalentes de isocianato, o bien 0,3 a 1,0, preferentemente 0,4 a 0,8, y de modo especialmente preferente 0,45 a 0,55 grupos uretdiona del componente de isocianato. Esto corresponde a 0,6 hasta 2,0, preferentemente 0,8 a 1,6, y de modo especialmente preferente 0,9 a 1,1 de grupos isocianato bloqueados externamente del componente de isocianato.

- Se describen fotoiniciadores y su producción, por ejemplo, en "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol II: Photoinitiating Systems" von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993. En este caso se trata frecuentemente de α -hidroxicetonas, o bien derivados de éstas, o fosfinas. Los fotoiniciadores, en caso de estar presentes, pueden estar contenidos en cantidades de un 0,2 a un 10 % en peso. Como fotoiniciadores entran en consideración, a modo de ejemplo, Basf-CGI-725 (BASF), Chivacure 300 (Chitec), Irgacure PAG 121 (BASF), Irgacure PAG 103 (BASF), Chivacure 534 (Chitec), H-Nu 470 (Spectra Group limited), TPO (BASF), Irgacure 651 (BASF), Irgacure 819 (BASF), Irgacure 500 (BASF), Irgacure 127 (BASF), Irgacure 184 (BASF), Duracure 1173 (BASF).

- En el caso de los monómeros contenidos en la resina de reacción se trata de compuestos que son seleccionados a partir del grupo de (met)acrilatos, como por ejemplo (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de carbono, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

- Como componentes de mezclas de monómeros son apropiados también monómeros adicionales con otro grupo funcional, como ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados, a modo de ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico; ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes divalentes, a modo de ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo; acrilamida o metacrilamida; o (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Otros componentes de mezclas de monómeros apropiados son, a modo de ejemplo, (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilatos sililfuncionales. Además de los (met)acrilatos expuestos anteriormente, las mezclas de

monómeros pueden presentar también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos citados anteriormente, y por medio de polimerización a través de radicales libres. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos o estirenos.

- 5 Un componente opcional de la resina de reacción según la invención son los reticulantes. En este caso se trata en especial de metacrilatos polifuncionales, como (met)acrilato de alilo. Son especialmente preferentes los di- o tri-(met)acrilatos, como por ejemplo di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

La composición de los monómeros se selecciona en particular según proporción y composición, convenientemente respecto a la función técnica deseada y el material soporte a humectar.

- 10 Además de los monómeros indicados, el componente resínico puede contener también polímeros, denominados polímeros para la mejor diferenciación en el ámbito de este derecho de protección, preferentemente poliésteres o poli(met)acrilatos. Estos se emplean para la mejora de las propiedades de polimerización, las propiedades mecánicas, la adherencia al material soporte, el ajuste de la viscosidad en la elaboración, o bien humectación del material soporte con la resina, así como los requisitos ópticos en la resina. La proporción de prepolímeros de la resina de reacción se sitúa en este caso entre un 0 % en peso y un 50 % en peso, preferentemente entre un 15 % en peso y un 40 % en peso. Tanto los poliésteres, como también los poli(met)acrilatos, pueden presentar grupos funcionales adicionales para la adherencia o para la copolimerización en la reacción de reticulación, como por ejemplo en forma de dobles enlaces. Los prepolímeros presentan preferentemente grupos hidroxilo, amina o tiol.

- 20 Dichos poli(met)acrilatos se componen en general de los mismos monómeros que se alistaron ya respecto a los monómeros en el sistema resínico. Estos se pueden obtener mediante polimerización en disolución, emulsión, suspensión, sustancia o precipitación, y se añaden al sistema como sustancia pura. Dichos poliésteres se obtienen en sustancia vía policondensación o polimerización con apertura de anillo, y se componen de los mismos integrantes conocidos para estas aplicaciones.

- 25 Como reguladores se pueden emplear todos los compuestos conocidos por la polimerización a través de radicales. Preferentemente se emplean mercaptanos, como n-dodecilmercaptano.

- 30 Del mismo modo se pueden emplear estabilizadores UV convencionales. Los estabilizadores UV se seleccionan preferentemente a partir del grupo de derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, derivados de tioantonato, derivados de piperidinolcarboxilato o derivados de ésteres de ácido cinámico. Del grupo de estabilizadores, o bien inhibidores, se emplean preferentemente fenoles sustituidos, derivados de hidroquinona, fosfinas y fosfitos.

- 35 Como aditivos reológicos se emplean preferentemente amidas de ácido polihidroxicarboxílico, derivados de urea, sales de carboxilatos insaturados, sales alquilamónicas de derivados ácidos de ácido fosfórico, cetoximas, sales amínicas de ácido p-toluenosulfónico, sales amínicas de derivados de ácido sulfónico, así como disoluciones acuosas u orgánicas o mezclas de compuestos. Se descubrió que son especialmente apropiados aditivos reológicos a base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados, opcionalmente también silanizados, con una superficie BET de 10-700 nm²/g.

Los antiespumantes se seleccionan preferentemente a partir del grupo de alcoholes, hidrocarburos, aceites minerales básicos de base parafínica, derivados de glicol, derivados de glicolatos, acetatos y polisiloxanos.

El endurecimiento en el paso de procedimiento III

- 40 Se describen endurecimiento UV y lámparas UV, por ejemplo, en "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods" de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, Chapter 8, Seiten 453 a 503. Preferentemente se emplean lámparas UV que emiten poca a ninguna radiación térmica, por ejemplo lámparas UV-LED.

- 45 Endurecimiento y endurecedores de haz de electrones se describen, por ejemplo, en "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods" von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, capítulo 4, páginas 193 a 225, y en el capítulo 9, páginas 503 a 555. Si se emplean haces de electrones para la iniciación de la polimerización, ya no son necesarios fotoiniciadores.

- 50 Lo mismo es válido para aplicaciones de plasma. Los plasmas se emplean frecuentemente en vacío. La polimerización en plasma de MMA se describe, a modo de ejemplo, en los trabajos de C. W. Paul, A. T. Bell y D. S. Soong "Initiation of Methyl Methacrylate Polymerization by the Nonvolatile Products of a Methyl Methacrylate Plasma. 1. Polymerization Kinetics" (Macromolecules 1985, vol. 18, 11, 2312-2321). En este caso se emplea tal plasma en vacío.

- Según la invención, en el presente procedimiento se emplea como fuente de radicales un denominado plasma de presión atmosférica. A tal efecto se pueden emplear, a modo de ejemplo, chorro de plasma/rayo de plasma, como ofrecen, por ejemplo, la firma Plasmatrete GmbH o la firma Diener GmbH. El plasma funciona bajo presión atmosférica y se emplea, entre otras, en la industria automovilística para la eliminación de grasas u otras impurezas sobre superficies. En contrapartida al procedimiento de plasma descrito en la literatura, el plasma se genera según la invención fuera de la verdadera zona de reacción (polimerización), y se insufla con alta velocidad de circulación sobre la superficie de los materiales compuestos a tratar. En este caso se produce un tipo de "antorcha de plasma". En el procedimiento es ventajoso que la verdadera formación de plasma no es influenciada por el sustrato, lo que conduce a una alta seguridad de proceso. Los chorros de plasma se propulsan normalmente con aire, de modo que se produce un plasma de oxígeno/nitrógeno. En el caso de los chorros de plasma, el plasma se genera mediante una descarga eléctrica en el interior de la tobera. Los electrodos están separados eléctricamente. Se aplica una tensión elevada hasta que una chispa pasa de un electrodo al otro. Se llega a la descarga. En este caso se pueden ajustar diferentes descargas por unidad de tiempo. Las descargas se pueden efectuar mediante pulsos de una tensión continua. Otra posibilidad es obtener la descarga mediante una tensión alterna.
- Tras la producción de preimpregnados sobre la fibra con ayuda de radiación o plasmas en el paso de procedimiento III, éste producto se puede apilar y moldear. De este modo, la reticulación definitiva se efectúa con ayuda de calor. Según cantidad y empleo de catalizadores, esta reticulación se efectúa a temperaturas entre 80 y 220°C y 72 h y 5 segundos, preferentemente a temperaturas entre 140 y 200°C, así como en tiempos de endurecimiento de 30 min a 3 min. Preferentemente, durante la reticulación no se aplica una presión externa.
- Las composiciones de polímero empleadas según la invención ofrecen un desarrollo muy conveniente a baja viscosidad, y con éste también una buena capacidad de impregnación y una excelente estabilidad frente a productos químicos en estado endurecido. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos, como por ejemplo IPDI o H₁₂MDI, y mediante el empleo de poli(met)acrilatos funcionalizados según la invención se consigue adicionalmente una buena estabilidad a la intemperie.
- Los semiproductos compuestos según la invención son además muy estables al almacenaje en condiciones de temperatura ambiente, por regla general varias semanas e incluso meses. Por consiguiente, se pueden elaborar adicionalmente para dar componentes compuestos en cualquier momento. Ésta es la diferencia esencial con los sistemas según el estado de la técnica, que son reactivos y no son estables al almacenaje, ya que comienzan a reaccionar, por ejemplo para dar poliuretanos, y por lo tanto a reticular, inmediatamente tras la aplicación.
- A continuación, los semiproductos compuestos estables al almacenaje se pueden elaborar adicionalmente para dar componentes compuestos en un momento posterior. Mediante empleo de semiproductos compuestos según la invención se efectúa una muy buena impregnación del soporte fibroso, ocasionada por que los componentes resínicos líquidos, que contienen el componente de isocianato, humectan las fibras del soporte muy convenientemente, evitándose la carga térmica de la composición de polimerización, que puede conducir a una segunda reacción de reticulación incipiente, a través de una homogeneización previa de la composición de polímeros, por lo demás se suprimen los pasos de proceso de molienda y tamizado en fracciones de tamaño de partícula aisladas, de modo que se puede conseguir un rendimiento más elevado en soporte fibroso impregnado.
- Otra gran ventaja de los semiproductos compuestos según la invención consiste en que las altas temperaturas, que son necesarias al menos brevemente en el procedimiento de impregnación en fusión o en la sinterización prematura de composiciones de poliuretano pulverulentas reactivas, no son necesarias en este procedimiento según la invención.

Aspectos especiales del procedimiento según la invención

- El paso de procedimiento II, la impregnación, se efectúa mediante impregnación de las fibras, tejidos o telas con la formulación producida en el paso de procedimiento I. La impregnación se efectúa preferentemente a temperatura ambiente.
- El paso de procedimiento III, el endurecimiento del componente resínico, se efectúa directamente tras el paso de procedimiento II. El endurecimiento se efectúa mediante irradiación con radiación electromagnética, preferentemente radiación UV, con radiación electrónica o mediante aplicación de un campo de plasma. En este caso se debe procurar que la temperatura se sitúe por debajo de la temperatura de endurecimiento necesaria para el paso de procedimiento V.
- Tras el paso de procedimiento III, o bien IV, los productos semiacabados compuestos/preimpregnados producidos según la invención presentan una estabilidad al almacenaje muy elevada a temperatura ambiente. Según composición de poliuretano reactiva contenida, ésta asciende al menos a algunos días a temperatura ambiente. Por regla general, los productos semiacabados compuestos son estables al almacenaje a 40°C y a temperaturas inferiores, así como a temperatura ambiente, también varios años. Los preimpregnados producidos de este modo no

son pegajosos, y por lo tanto son muy convenientemente manejables y elaborables ulteriormente. Por consiguiente, las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas empleadas según la invención presentan una buena adherencia y distribución sobre el soporte fibroso.

5 En el paso de procedimiento IV, los productos semiacabados compuestos/preimpregnados se pueden combinar y cortar a medida para dar diversas formas según demanda. En especial se cortan a medida, en caso dado se cosen o se fijan de otro modo a la matriz, para la consolidación de varios productos semiacabados compuestos para dar un único material compuesto, y antes de la reticulación definitiva del material de matriz.

10 En el paso de procedimiento V se efectúa el endurecimiento definitivo de los productos semiacabados compuestos para dar piezas moldeadas, que se reticulan duroplásticamente. Esto se efectúa mediante un endurecimiento térmico de los grupos funcionales, preferentemente de los grupos hidroxilo del componente resinoso 1 con el componente de isocianato. En el ámbito de esta invención, este proceso de producción de componentes compuestos a partir de los preimpregnados, se tiempo de endurecimiento, se efectúa a temperaturas por encima de aproximadamente 160°C en el caso de empleo de materiales de matriz reactivos (variante I), o en el caso de materiales de matriz provistos de catalizadores correspondientes, altamente reactivos (variante II), a temperaturas de más de 80°C, en especial más de 100°C. El endurecimiento se lleva a cabo en especial a una temperatura entre 80 y 200°C, de modo especialmente preferente a una temperatura entre 120 y 180°C.

En el caso de endurecimiento en el paso de procedimiento V, los productos semiacabados compuestos se pueden prensar en un molde apropiado bajo presión, y en caso dado aplicación de vacío.

20 Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de 180°C. Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención presentan un desarrollo muy conveniente, y con ello una buena capacidad de impregnación, y una excelente estabilidad en estado endurecido. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos (por ejemplo IPDI o H12MDI) se obtiene adicionalmente una buena estabilidad a la intemperie.

25 Con ayuda del componente de isocianato empleado según la invención, altamente reactivo y, por consiguiente, endurecible a baja temperatura, no solo se puede ahorrar energía y tiempo de endurecimiento a 80 hasta 160°C de temperatura de endurecimiento, sino que también se pueden emplear muchos soportes sensibles a temperatura.

30 Las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona de la segunda forma de realización se endurecen en el paso de procedimiento V a temperaturas de 80 a 160°C, y precisamente según tipo de soporte. Esta temperatura de endurecimiento asciende preferentemente a 120 hasta 180°C, de modo especialmente preferente a 120 hasta 150°C, la temperatura para el endurecimiento se sitúa de modo especialmente preferente en un intervalo entre 130 y 140°C. El tiempo de endurecimiento de la composición de poliuretano empleada según la invención se sitúa en el intervalo de 5 a 60 minutos.

35 No obstante, también es posible el empleo de catalizadores especiales para la aceleración de la reacción del segundo endurecimiento en el paso de procedimiento V, por ejemplo sales amónicas cuaternarias, preferentemente carboxilatos o hidróxidos, de modo especialmente preferente en combinación con epóxidos o acetilacetatos metálicos, preferentemente en combinación con halógenos amónicos cuaternarios. Estos sistemas catalizadores pueden asegurar que la temperatura de endurecimiento descienda a 100°C para el segundo endurecimiento, o bien a temperaturas elevadas se requieren tiempos de endurecimiento menores.

Otros componentes de los preimpregnados

40 Adicionalmente a los componentes resínicos, el material soporte y el componente de isocianato, los productos semiacabados compuestos pueden presentar aún otros aditivos. A modo de ejemplo se pueden añadir agentes antisolares, como por ejemplo aminas con impedimento estérico, u otros agentes auxiliares, como se describieron, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de un 0,05 a un 5 % en peso. Cargas y pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio, se pueden añadir a la composición total en una cantidad de hasta un 30 % en peso. Para la obtención de composiciones de poliuretano reactivas según la invención se pueden añadir además aditivos, como agentes de nivelado, por ejemplo polisiliconas o agentes adhesivos, por ejemplo a base de acrilato.

50 También es objeto de la invención el empleo de preimpregnados, en especial con soportes fibrosos de fibras de vidrio, carbono o aramida. También es objeto de la invención el empleo de preimpregnados obtenidos según la invención, para la obtención de compuestos en construcción de botes y barcos, en técnica aeronáutica y cosmonáutica, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para aspas en instalaciones eólicas.

También son objeto de la invención piezas moldeadas, o bien componentes compuestos obtenidos a partir de

semiproductos compuestos, o bien preimpregnados obtenidos según la invención, constituidos por al menos un soporte fibroso y al menos una composición reactiva reticulada, preferentemente una composición reactiva reticulada que contiene grupos uretdiona, que contiene una resina de (met)acrilato como matriz.

Ejemplos

- 5 En los ejemplos se emplearon las siguientes telas/tejidos de fibra de vidrio: tejido de filamento de vidrio 296 g/m² - Atlas, Finish FK 144 (Interglas 92626)

Producción del endurecedor que contiene uretdiona H:

- 10 Se disolvieron 119,1 g de IPDI-uretdiona (Evonik Degussa GmbH) en 100 ml de metacrilato de metil, y se mezclaron con 27,5 g de metilpentanodiol y 3,5 g de trimetilolpropano. Tras adición de 0,01 g de dilaurato de dibutilestano se calentó 4 h bajo agitación a 80°C. Después ya no se pudieron por titrimetría detectar grupos NCO libres. El endurecedor H posee un contenido latente en NCO efectivo de un 12,8 % en peso (referido a producto sólido).

Composición de poliuretano reactiva

Se emplearon composiciones de poliuretano reactivas con las siguientes recetas para la producción de preimpregnados y de compuestos.

- 15 El ejemplo comparativo 1 corresponde a la enseñanza del documento WO 2011/071450.

<u>Ejemplo comparativo 1</u>			
Endurecedor H (60%-ig en MMA) (efectivo en NCO: 7,7%)	Componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)	53,3 % en peso	Evonik Industries AG
Acrilato de hidroxipropilo	Diluyente reactivo que contiene OH	14,0 % en peso	Evonik Industries AG
Resina laminada C	Resina de metacrilato	8,2 % en peso	Evonik Industries AG
Metacrilato de metilo (MMA)	Diluyente reactivo	22,7 % en peso	Evonik Industries AG
Peróxido de dibenzoilo	Iniciador de radicales	0,9 % en peso	Fluka
N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina	Acelerador	0,9 % en peso	Aldrich

Las sustancias de empleo de la tabla se mezclaron íntimamente en un mezclador previo, y a continuación se disolvieron. Esta mezcla se puede emplear aproximadamente 2-3 h antes de que gelifique.

- 20 Para la producción de preimpregnados, el tejido de fibra de vidrio se impregnó con la disolución de materiales de matriz. Los preimpregnados se secaron en el horno 30 min a temperaturas de 60°C hasta constancia de peso. La fracción de masa fibrosa se determinó en un 47 % en el ejemplo 1.

El preimpregnado del ejemplo 1 mostraba una pérdida de peso, referida a la matriz, de aproximadamente un 34 % tras el secado.

- 25 Las esteras de fibra de vidrio impregnadas se prensaron 1 h a 180°C a 50 bar (Polystat 200 T de la firma Schwabenthan), y en este caso se reticularon completamente. Los componentes de compuestos duros, rígidos,

estables a productos químicos y tenaces al impacto (productos en placas) presentaban una Tg de 119°C.

<u>Ejemplo 1 (según la invención)</u>			
Endurecedor H (60%-ig en MMA) (efectivo en NCO: 7,7%)	Componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)	53,3 % en peso	Evonik Industries AG
Acrlato de hidroxipropilo	Diluyente reactivo que contiene OH	14,0 % en peso	Evonik Industries AG
Resina laminada C	Resina de metacrilato	8,2 % en peso	Evonik Industries AG
Metacrilato de metilo	Diluyente reactivo	22,7 % en peso	Evonik Industries AG
Irgacure 819	Fotoiniciador	1,8 % en peso	Ciba

Las sustancias de empleo de la tabla se mezclaron íntimamente en un mezclador previo, y a continuación se disolvieron. Esta mezcla se puede almacenar bajo exclusión de luz aproximadamente 1 – 2 años sin gelificación.

- 5 Para la producción de preimpregnados, el tejido de fibra de vidrio se impregnó con la disolución de materiales de matriz. Después se secó con una lámpara UV-LED (Heraeus NobleCure® basada en sumidero refrigerado con agua, longitud de onda: 395±5nm, densidad de potencia: 8W/cm² en 5mm de distancia de trabajo, ventana de emisión: 251 x 35 mm²) con 1,5 m/min. La fracción másica de fibras se determinó en un 54 % en el ejemplo 1. El preimpregnado del ejemplo 1 mostraba una pérdida de peso referida a la matriz de aproximadamente un 12 % tras el secado. Las
- 10 esteras de fibra de vidrio impregnadas se prensaron 1 h a 180°C y 50 bar (Polystat 200 T de la firma Schwabenthan). Los componentes compuestos duros, rígidos, estables a productos químicos y tenaces al impacto (productos en placas) presentaban una Tg de 123°C.

De este modo se pudo mostrar que la pérdida de diluyente reactivo se puede reducir significativamente mediante el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de productos semiacabados compuestos y su elaboración subsiguiente para dar piezas moldeadas, caracterizado por los siguientes pasos de procedimiento:

I. Producción de una composición reactiva que contiene una composición,

5 II. Impregnación directa de un soporte en forma de fibras con la composición de I.,

III. Endurecimiento del componente resínico en la composición por medio de radiación electromagnética, radiación electrónica o un plasma,

IV. Conformación para dar la pieza moldeada posterior, y

V. Endurecimiento del componente de isocianato en la composición,

10 estando constituida la composición esencialmente por los siguientes componentes:

A) un componente resínico reactivo a base de (met)acrilato, presentando al menos un integrante del componente resínico grupos hidroxilo, amina y/o tiol,

B) al menos un di- o poliisocianato bloqueado internamente y/o bloqueado con agentes de bloqueo, y

C) opcionalmente al menos un fotoiniciador.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción cuantitativa de componente resínico respecto a componente de isocianato se sitúa entre 90 a 10 y 50 a 50.

3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el componente resínico está compuesto al menos por

un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulante,

20 un 30 % en peso a un 100 % en peso de monómeros,

un 0 % en peso a un 40 % en peso de prepolímeros.

4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el componente resínico está compuesto al menos por

un 0 % en peso a un 30 % en peso de reticulante,

25 un 30 % en peso a un 99 % en peso de monómeros,

un 1 % en peso a un 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano,

un 0 % en peso a un 40 % en peso de prepolímeros, y

un 0 % en peso a un 10 % en peso de fotoiniciador.

30 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en el caso del fotoiniciador, se trata de hidroxicetonas y/o bisacilfosfinas, y que éstas están contenidas en la composición en una concentración entre un 0,2 y un 8,0 % en peso.

35 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los soportes fibrosos están constituidos en su mayor parte por vidrio, carbono, materiales sintéticos, como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas, y por que los soportes fibrosos se presentan como laminado textil constituido por vellón, tejidos, géneros de punto o géneros de punto por trama, troquillones no entrelazados, como tejidos, telas o trenzados, como materiales de fibras largas o cortas.

7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que como componente de isocianato se emplean di- o poliisocianatos, seleccionados a partir de diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato

- de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI), siendo también empleables los isocianuratos, y por que estos di- o poliisocianatos están bloqueados con un agente de bloqueo externo, seleccionado a partir de acetoacetato de etilo, diisopropilamina, metiletilcetoxima, malonato de dietilo, ϵ -caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol o fenoles substituidos, y/o 3,5-dimetilpirazol.
- 5 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el componente de isocianato contiene adicionalmente un 0,01 a un 5,0 % en peso de catalizadores, preferentemente dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, y/o aminas terciarias, preferentemente 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de un 0,001 a un 1,0 % en peso.
- 10 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que como componente de isocianato se producen uretdionas a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI).
- 15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el componente de isocianato se presenta en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C, presenta un contenido en NCO libre de menos de un 5 % en peso y un contenido en uretdiona de un 3 a un 25 % en epso, y por que el componente de isocianato contiene adicionalmente un 0,01 a un 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales de fosfonio cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos, o aniones de ácido orgánicos o inorgánicos como contraión.
- 20 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que el componente de isocianato contiene adicionalmente un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un co-catalizador, seleccionado a partir de al menos un epóxido y/o al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato de fosfonio cuaternario, y en caso dado productos auxiliares y aditivos conocidos por la química de poliuretanos.
- 25 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el componente resínico y el componente de isocianato se presentan en tal proporción respectivamente, que por cada grupo hidroxilo del componente resínico se suprimen 0,3 a 1,0, preferentemente 0,4 a 0,8, de modo especialmente preferente 0,45 a 0,55 grupos uretdiona.
- 30 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el endurecimiento del componente de isocianato en el paso de procedimiento IV se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente a una temperatura entre 120 y 180°C.
- 14.- Piezas moldeadas producidas a partir de un producto semiacabado compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, constituidas por al menos un soporte en forma de fibras y al menos una composición reactiva, preferentemente una composición reactiva reticulada que contiene grupos uretdiona, que contiene una resina de (met)acrilato endurecida como matriz.
- 35 15.- Empleo de piezas moldeadas según la reivindicación 14 en construcción de botes y barcos, en técnica aeronáutica y cosmonáutica, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, construcción, técnica médica, deporte, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para aspas en instalaciones eólicas.