

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 842**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)

**B29C 70/00** (2006.01)

**C08G 18/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/EP2015/058949**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15718868 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 3137537**

54 Título: **Componentes compuestos de fibras y su producción**

30 Prioridad:

**28.04.2014 EP 14166254**

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

**08.05.2018**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHORNSTEIN, MARCEL;  
HUPKA, FLORIAN;  
WEGENER, DIRK y  
RASSELNBERG, HARALD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 666 842 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**

Componentes compuestos de fibras y su producción

La presente invención se refiere a componentes compuestos de fibras, que se pueden obtener por ejemplo mediante impregnación de fibras con mezclas de resinas reactivas de poliuretano de poliisocianatos, polioles, catalizadores termolatentes así como, dado el caso, aditivos, así como a un procedimiento para su producción.

Los materiales compuestos de fibras a base de plástico se usan con frecuencia como material de construcción, ya que los mismos presentan una gran resistencia mecánica junto con un bajo peso. A este respecto, habitualmente el material de matriz se compone de resinas de poliéster insaturadas, resinas de éster de vinilo o resinas epoxi.

Los materiales compuestos de fibras se pueden emplear, por ejemplo, en la construcción de aeronaves, en la construcción de automóviles o en álabes de rotor de aerogeneradores.

El documento US 5973099 A describe la preparación de poliuretanos compactos con una mezcla de resina de reacción termolatente. Los poliuretanos compactos se preparan preferentemente en el procedimiento de RTM y presentan a causa del uso de polioles a base de derivados de ácidos grasos de cadena larga una reducida absorción de agua y, por tanto, mecánicas mejoradas. Es desventajoso que la resistencia a la conformación en caliente de la matriz sea muy baja. Además, el molde se tiene que tratar con un agente de desmoldeo externo antes de su uso para obtener una capacidad de desmoldeo suficiente. Además, el sistema posee tiempos de curado de > 10 minutos con una temperatura dada de procesamiento.

El documento WO 2012163845 A1 describe la producción de componentes compuestos de fibras, que se pueden obtener mediante impregnación de fibras con una mezcla de resina de reacción de poliisocianatos, dianhidrohexitoles, polioles y dado el caso aditivos, así como a un procedimiento para su producción. Preferentemente, en este caso se usa el procedimiento de Moldeo por Transferencia de Resina Asistido por Vacío (VARTM) y de Moldeo por Transferencia de Resina (RTM). En las mezclas de resina de reacción es desventajoso que poseen un periodo de aplicación muy largo a 35 °C y la viscosidad aumenta solo de forma muy lenta. Incluso a 80 °C es necesario un curado de la matriz de reacción a lo largo de varias horas.

El documento DE 4416323 A describe mezclas de resina de reacción que se pueden curar con calor, que contienen poliisocianatos orgánicos, compuestos orgánicos que presentan grupos epóxido y mezclas de determinadas aminas terciarias (catalizadores). Las mezclas de resinas de reacción se curan inicialmente a temperaturas de hasta 80 °C y se curan posteriormente a temperaturas de 100 a 200 °C. En estas mezclas de resinas de reacción es desventajoso que curan solo a altas temperaturas y tienen tiempos de ciclo largos, lo que lleva a su vez a elevados costes de energía y de preparación.

La producción de materiales compuestos de fibras según el procedimientos preferente de RTM se puede clasificar en principio en cinco pasos: 1. Preparación del molde (por ejemplo pulido del molde, aplicación del agente de desmoldeo externo), 2. Inyección de la resina de reacción en el molde, 3. Curado de la resina de reacción en el molde, 4. Tratamiento posterior de los componentes compuestos de fibras desmoldeados, por ejemplo mediante atemperado, limpieza superficial, etc., 5. Barnizado, laminación o aplicación de una capa decorativa.

El documento US 20040094859 A1 describe sistemas de poliisocianurato para la producción de componentes compuestos de fibras según el procedimiento de pultrusión. Los sistemas de poliisocianurato descritos en ese documento están dotados de agente de desmoldeo interno. En el procedimiento de pultrusión se aprovecha, mediante la introducción de agentes de desmoldeo internos, una inestabilidad de fases, para que los pultruidos se puedan conducir a través del molde calentado y no se adhieran en su interior. A causa de esta inestabilidad de fases, tales sistemas de poliisocianurato no se pueden usar para la producción de componentes compuestos de fibras según el procedimiento de RTM. Además, los sistemas de poliisocianurato poseen sin un atemperado posterior de los componentes a altas temperaturas solo una reducida conversión de NCO de < 90 %.

En las resinas de reacción empleadas hasta ahora, la desventaja radica en que antes de cada producción de un componente compuesto de fibras el molde en primer lugar se tiene que limpiar y a continuación se tiene que volver a tratar, con complejidad, con un agente de desmoldeo externo. Precisamente en el caso de componentes complejos, esta es una etapa de costes elevados. Además, las resinas de reacción empleadas hasta ahora tienen la desventaja de que tarda mucho hasta que se haya curado la mezcla de resina reactiva, lo que conduce a una reducida productividad. Para aumentar la productividad es necesario reducir el tiempo de ciclo en la preparación. A este respecto, es importante que la mezcla de resina de reacción sea muy fluida durante mucho tiempo para impregnar por completo las fibras, en particular en el caso de piezas conformadas de gran tamaño. Por otro lado, el tiempo de curado en la medida de lo posible debería ser corto para reducir el tiempo de ciclo. Por motivos económicos es deseable una menor temperatura de curado, debido a que por ello se pueden ahorrar costes energéticos.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un material de matriz de poliuretano que estuviese dotado de un agente de desmoldeo interno, de tal modo que se pudiesen producir componentes compuestos de fibras sin el empleo de agentes de desmoldeo externos, que además presentase estabilidad de fases, que presentase un comportamiento de reacción termolatente a temperaturas elevadas, es decir, que en

primer lugar fuese muy fluido durante mucho tiempo (poseyese un largo periodo de aplicación) para posibilitar una buena impregnación y humectación de las fibras, pero que a continuación generase muy rápidamente viscosidad (curado instantáneo, "snap-cure") y cuyo componente permitiese, directamente después de la producción sin tratamiento posterior complejo, un barnizado, una laminación o una aplicación de una capa decorativa. Para evitar una reacción adicional, por ejemplo, con humedad atmosférica, es deseable una conversión de reacción (conversión de NCO) del material de matriz de al menos el 90 % directamente después del desmoldeo del componente.

El objetivo se ha podido resolver, sorprendentemente, mediante componentes compuestos de fibras que se pueden obtener a partir de fibras y mezclas de resinas de reacción de poliisocianatos especiales, polioles, catalizadores termolatentes así como, dado el caso, aditivos, estando dotado el lado de polioliol de un agente de desmoldeo interno.

10 Son objeto de la invención componentes compuestos de fibras a base de poliuretano que contienen una o varias capas de fibras, que están impregnadas en cada caso de poliuretano, pudiendo obtenerse el poliuretano a partir de una mezcla de reacción compuesta de

15 A) uno o varios prepolímeros de NCO orgánicos con un contenido de NCO del 27 al 31 % en peso y un contenido de monómeros del 35 al 55 % en peso del grupo compuesto por productos de reacción de di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y del 5 al 7,5 % en peso, con respecto al componente A), de productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5, un número de hidroxilo de 28 a 112 y, en cada caso, una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, pesos moleculares promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6

20 B) un componente que contiene uno o varios polioles con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 62 a 3000 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,8 a 6

25 C) dos o varios catalizadores termolatentes y

D) dado el caso aditivos,

30 caracterizados porque el componente B) contiene del 2,5 al 3,5 % en peso, con respecto al componente B), de agente de desmoldeo interno y el agente de desmoldeo interno está seleccionado del grupo que consiste en productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5 y un número de hidroxilo de 28 a 112 y en cada caso una funcionalidad de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6,

35 ascendiendo la cantidad total empleada de productos de condensación que presentan grupos éster en el componente compuesto de fibras a del 5 al 5,7 % en peso y presentando la mezcla de reacción a 25 °C directamente después de la mezcla una viscosidad de 200 a 700 mPas, preferentemente de 200 a 600 mPas, de forma particularmente preferente de 200 a 550 mPas (medida según la norma DIN EN ISO 1342) y siendo la relación de la cantidad de los grupos NCO del componente A) a la cantidad de los grupos OH del componente B) de 1:1 a 1,15:1, preferentemente de 1,03:1 a 1,08:1.

Los componentes compuestos de fibras reforzados con fibras de acuerdo con la invención son compactos y poseen una elevada temperatura de transición vítrea.

45 Las viscosidades se determinan según la norma DIN EN ISO 53019 (placa/placa) ( $d/dt = 60$  1/s):  $d/dt$  = índice de cizalla).

La proporción de fibras en el componente compuesto de fibras asciende preferentemente a más del 45 % en peso, de forma particularmente preferente a más del 50 % en peso, con respecto al peso total del componente compuesto de fibras.

La proporción de fibras se puede determinar en el caso de fibras de vidrio por ejemplo mediante incineración.

50 Los componentes compuestos de fibras pueden presentar otras capas de protección y/o decorativas conocidas en general. Estas se pueden introducir por ejemplo antes de la introducción del material de fibras y la mezcla de reacción en una o en ambas mitades de herramienta de una herramienta, tales como por ejemplo una o varias capas de cubierta de gel (*gel/coat*). Así se pueden obtener componentes compuestos de fibras de una o varias capas de fibras y capas de protección y/o decorativas impregnadas con poliuretano. Las capas de protección y/o decorativas pueden estar compuestas por diferentes materiales en función de las propiedades deseadas. Como capa de protección y/o decorativa se pueden emplear por ejemplo láminas en general conocidas, en particular termoplásticas

compactas o esponjadas, tales como por ejemplo láminas a base de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), acrilonitrilo-estireno-éster de acrílico (ASA), policarbonato (PC), poliuretano termoplástico, polipropileno, polietileno y/o poli(cloruro de vinilo) (PVC). Se pueden usar también láminas revestidas o barnizadas. Además, como capas decorativas se consideran también láminas de metal habituales, tales como por ejemplo lámina de aluminio o lámina de acero. Además se pueden usar materiales textiles planos, papel, madera (por ejemplo chapados) o incluso revestimientos de pulverización o de RIM de poliuretano como capa decorativa. Como capa decorativa se puede usar también vidrio. La capa superficial decorativa puede estar aplicada en uno de los dos lados del componente compuesto de fibras o a ambos lados.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de los componentes compuestos de fibras de acuerdo con la invención en el que

- i) se disponen una o varias capas de fibras en una o en ambas mitades de herramienta de una herramienta,
- ii) se cierra la herramienta,
- iii) una mezcla de reacción compuesta de

A) uno o varios prepolímeros de NCO orgánicos con un contenido de NCO del 27 al 31 % en peso y un contenido de monómeros del 35 al 55 % en peso del grupo compuesto por productos de reacción de di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y del 5 al 7,5 % en peso, con respecto al componente A), de productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5, un número de hidroxilo de 28 a 112 y, en cada caso, una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, pesos moleculares promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6,

B) un componente que contiene uno o varios polioles con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 62 a 3000 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,8 a 6

C) dos o varios catalizadores termolatentes

D) dado el caso aditivos,

conteniendo el componente B) del 2,5 al 3,5 % en peso, con respecto al componente B), de agente de desmoldeo interno y estando el agente de desmoldeo interno seleccionado del grupo que consiste en productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5 y un número de hidroxilo de 28 a 112 y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6, y

ascendiendo la cantidad total empleada de productos de condensación que presentan grupos éster en el componente compuesto de fibras a del 5 al 5,7 % en peso y presentando la mezcla de reacción a 25 °C directamente después de la mezcla una viscosidad de 200 a 700 mPas, preferentemente de 200 a 600 mPas, de forma particularmente preferente de 200 a 550 mPas (medida según la norma DIN EN ISO 1342) y siendo la relación de la cantidad de los grupos NCO del componente A) a la cantidad de los grupos OH del componente B) de 1:1 a 1,15:1, preferentemente de 1,03:1 a 1,08:1,

se introduce en la herramienta cerrada que dado el caso se encuentra expuesta a vacío, dado el caso a presión, por lo que se impregnan una o varias capas de fibras, y

iv) la mezcla de reacción de iii) se cura a una temperatura de 50 °C a 120 °C, preferentemente de 70 °C a 100 °C.

Antes de una primera fabricación de componente, las mitades de herramienta se pueden tratar en primer lugar con una cera y a continuación se pueden dotar de un agente de desmoldeo externo adicional, antes de que se introduzca en el material de fibras y la mezcla de reacción.

Los componentes compuestos de fibras de acuerdo con la invención se pueden producir también con procedimientos en general conocidos, tales como por ejemplo laminación a mano (procedimiento de prensado en húmedo), bobinado de filamentos, moldeo por transferencia, moldeo por compresión (SMC = *Sheet molding compound*, compuesto de moldeo en lámina o BMC = *Bulk molding compound*, compuesto de moldeo a granel) procedimientos de inyección de resina (= *Resin Transfer Moulding*, moldeo por transferencia de resina) o procedimientos de infusión asistidos por vacío (por ejemplo VARTM (*Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding*, Moldeo por Transferencia de Resina Asistido por Vacío) o la tecnología de preimpregnados. Se prefiere y se

demanda en particular el procedimiento de Moldeo por Transferencia de Resina a Alta Presión (HP-RTM).

De acuerdo con el procedimiento de HP-RTM preferente para la producción de los componentes compuestos de fibras de acuerdo con la invención, después de la colocación de la una o varias capas de fibras en la mitad de la herramienta con una contrapieza de herramienta se cierra el molde, eventualmente se genera vacío en el molde de herramienta y a continuación se introduce la mezcla de reacción a presión. En caso necesario, entre las mitades de la herramienta y el material de fibras se pueden introducir aún los denominados medios auxiliares de flujo (por ejemplo en forma de estereras estables a la presión, pero permeables a resina), que se pueden volver a retirar después del curado.

Las mezclas de reacción empleadas de acuerdo con la invención tienen bajas viscosidades, largos tiempos de procesamiento y presentan cortos tiempos de curado a bajas temperaturas de curado y posibilitan así la rápida fabricación de componentes compuestos de fibras. Además es posible la fabricación de muchos componentes directamente uno tras otro sin tratamiento adicional de las mitades de la herramienta con un agente de desmoldeo externo y así se aumenta la productividad. Tampoco es necesario un tratamiento posterior complejo de los componentes compuestos de fibras por ejemplo mediante atemperado o una limpieza de la superficie para un barnizado/laminación dado el caso posterior y por eso se ahorra tiempo y costes.

Las mezclas de reacción empleadas de acuerdo con la invención al comienzo durante la carga son muy fluidas, permanecen muy fluidas durante el tiempo de la impregnación de las capas de fibras y después curan rápidamente. Esto es ventajoso en particular en caso de grandes componentes. La viscosidad de las mezclas de reacción de acuerdo con la invención se encuentra a 25 °C directamente después de la mezcla en un valor de 200 a 700 mPas, preferentemente en un valor de 200 a 600 mPas. La viscosidad de las mezclas de reacción de acuerdo con la invención aumenta muy rápidamente a temperaturas de 50 a 120 °C (el denominado curado instantáneo, "snap-cure").

Como componente de poliisocianato A) se emplean prepolímeros de di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, en particular aromáticos, habituales. Son ejemplos de poliisocianatos adecuados 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los isómeros del bis(-isocianatociclohexil)metano o sus mezclas de contenido discrecional de isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) y/u homólogos superiores (pMDI), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI). Aparte de los poliisocianatos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear también poliisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, carbodiimida, uretonimina, alofanato o biuret. Como isocianato se usa preferentemente difenilmetandiisocianato (MDI) y en particular mezclas de difenilmetandiisocianato y polifenileno-polimetileno-poliisocianato (pMDI).

El componente A) tiene un contenido de productos de condensación que presentan grupos éster del 5 al 7,5 % en peso y un contenido de monómeros de entre el 35 y el 55 % en peso, preferentemente entre el 40 y el 50 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 43 y el 49 % en peso. El contenido de NCO de los prepolímeros usados se encuentra en del 27 al 31 % en peso, preferentemente por encima del 28 % en peso. El contenido de NCO se puede determinar según la norma DIN 53185. La viscosidad del prepolímero debería ser preferentemente de 30 a ≤ 250 mPas (a 20 °C), preferentemente ≤ 200 mPas (a 20 °C) y de forma particularmente preferente de ≤ 170 mPas (a 20 °C).

Los polioles del componente B) presentan pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 3000$  g/mol. El componente B) contiene preferentemente como polioles aquellos que presentan un número de OH promedio en número de 28 a 2000 mg KOH/g, preferentemente de 40 a 1900 mg KOH/g. El número de OH del componente B) indica en el caso de un poliol añadido individual su número de OH. En el caso de mezclas se indica el número de OH promedio en número. El valor del número de OH se puede determinar mediante la norma DIN 53240. La viscosidad de los polioles asciende preferentemente a de 40 a  $\leq 700$  mPas (a 25 °C). El componente B) posee en la mezcla preferentemente al menos el 70 % de grupos OH secundarios, preferentemente al menos el 80 % de grupos OH secundarios y de forma particularmente preferente al menos el 85 % de grupos OH secundarios. Se prefieren en particular polioléteres a base de óxido de propileno. Preferentemente, los polioles empleados tienen una funcionalidad media de 1,8 a 6,0, de forma particularmente preferente de 1,8 a 4,0.

De acuerdo con la invención se pueden emplear polioléteres, poliolésteres o poliolcarbonatos. Son polioléteres adecuados productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Son moléculas iniciadoras adecuadas por ejemplo agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, pentaeritrol, etilendiamina, toluenodiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol así como ésteres de bajo peso molecular que presentan grupos hidroxilo de tales polioles con ácidos dicarboxílicos o aceites que presentan grupos hidroxilo. Se pueden emplear también mezclas de polioléteres y poliolésteres, de forma particularmente preferente productos de condensación que presentan grupos éster.

La preparación de los agentes de desmoldeo internos de los materiales de partida mencionados a modo de ejemplo se realiza mediante reacciones de esterificación en sí conocidas, por ejemplo mediante calentamiento de los materiales de partida en presencia de cantidades catalíticas de un ácido de Lewis o Brønsted, tales como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, dicloruro de estaño o tetrabutolato de titanio a una presión de aproximadamente 1000 a 0,1 mbar a temperaturas de hasta 220 °C, preferentemente hasta 180 °C con retirada simultánea del agua producida durante la reacción de condensación.

Como catalizadores termolatentes C) se emplean preferentemente catalizadores, que son catalíticamente activos en el intervalo entre 50 °C y 120 °C. Los catalizadores termolatentes típicos son por ejemplo catalizadores de amina y amidina bloqueados de los fabricantes Air Products (tales como por ejemplo Polycat® SA-1/10 (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado con fenol (=DBU)), Polycat® SA 102/10, Dabco KTM 60, DABCO® 8154 (trietilendiamina bloqueada con ácido fórmico) o DABCO® WT) y Tosoh Corporation (tal como por ejemplo Toyocat® DB 2, DB 30, DB 31, DB 40, DB 41, DB 42, DB 60, DB 70) y Huntsman Corporation (tal como por ejemplo Accelerator DY 9577). Se prefiere en particular una combinación de Polycat® SA1/10 y Toyocat® DB 40 en relación 1:5 % en peso. Pero se pueden emplear también todos los demás catalizadores termolatentes típicos de la química de poliuretanos con una denominada temperatura de conmutación de 50 °C a 120 °C. Es muy particularmente ventajoso el empleo de al menos dos catalizadores termolatentes con diferentes temperaturas de conmutación.

Como catalizadores termolatentes C) se pueden emplear los catalizados conocidos, la mayoría de las veces bases (aminas terciarias, sales de ácidos débiles tales como acetato de potasio) y compuestos de metal orgánicos. Los catalizadores reactivos de forma termolatente preferentes son sales de aminas terciarias. Estos catalizadores reactivos de forma termolatente se pueden obtener por ejemplo mediante bloqueo químico de una amina catalíticamente activa. El bloqueo químico se puede producir mediante la protonación de una amina terciaria con un ácido, tal como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido etilhexanoico u ácido oleico o un fenol o mediante tricloruro de boro. Se pueden usar trialkilaminas y aminas heterocíclicas como amina, por ejemplo, trietilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, dibutilciclohexilamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, dietiletanolamina, etildietanolamina, dimetilisopropanolamina, dimetiloctilamina, triisopropanolamina, trietilendiamina, tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametiletetilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina-1,6, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetoxi)-metano, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil-etilendiamina, N,N-dimetil-N',N'-(2-hidroxi)etil-etilendiamina, tetrametilguanidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,4-dimetilpiperidina, 1,2,4-trimetilpiperidina, N-(2-dimetilamino)etil-morfolina, 1-metil-4-(2-dimetilamino)-piperidina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonano.

Dado el caso se pueden añadir aditivos D). En este caso se trata por ejemplo de catalizadores adicionales, agentes de aireación, antiespumantes, inhibidores, cargas y sustancias de refuerzo. Se pueden usar en caso necesario otros aditivos y sustancias de adición conocidos.

Para mejorar la resistencia a incendio se pueden añadir a la matriz además agentes ignífugos, por ejemplos compuestos que contienen fósforo, sobre todo fosfatos y fosfonatos, así como también poliésteres halogenados y poliésteres o cloroparafinas. Además se pueden añadir también agentes ignífugos no volátiles, tales como melamina o grafito expansible (grafito hinchable), que se expande intensamente bajo la acción de las llamas y sella a este respecto la superficie frente a una acción adicional de calor.

Como material de fibras para las capas de fibras se pueden emplear por ejemplo fibras con o sin ensimaje, por ejemplo fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de acero o de hierro, fibras naturales, fibras de aramida, fibras de polietileno, fibras de basalto o nanotubos de carbono (CNT).

Son particularmente preferentes las fibras de vidrio y fibras de carbono. Las fibras pueden presentar longitudes de 0,4 a 5000 mm, preferentemente de 0,4 a 3000 mm. Se pueden usar también las denominadas fibras cortas con una longitud de 0,4 a 50 mm. Se pueden producir componentes compuestos reforzados con fibras sin fin mediante el empleo de fibras continuas. Las fibras en la capa de fibras pueden ser unidireccionales, estar distribuidas sin norma alguna o estar dispuestas de forma tejida. En componentes con una capa de fibras de varios estratos existe la posibilidad de la orientación de las fibras de estrato de estrato. En este caso se pueden producir capas de fibras unidireccionales, capas compuestas cruzadas o capas de fibras multidireccionales, estratificándose unos sobre otros estratos unidireccionales o tejidos. Se emplean de forma particularmente preferente productos semiacabados de fibras como material de fibras, tales como por ejemplo tejidos, telas no tejidas de fibras paralelas, trenzados, esteras, no tejidos, género de punto y de mallas o productos semiacabados de fibras 3D.

Los componentes compuestos de fibras de acuerdo con la invención se pueden usar para la producción de componentes de carrocerías de automóviles o en la construcción de aeronaves, para la producción de álabes de rotor de aerogeneradores, en componentes de la construcción de edificios o de carreteras y de otras estructuras altamente solicitadas.

La invención se va a explicar con más detalle a continuación mediante los siguientes ejemplos.

**Ejemplos****Normas y aparatos de medición usados:**

DSC: Aparato de medición DSC Q 20 V24.8 Build 120 de la empresa Texas Instruments

- 5 Viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 53019 ( $d/dt = 60$  1/s):  $d/dt$  = índice de cizalla (viscosímetro: MCR 501 de la empresa Anton Paar) norma DIN EN ISO 53765-A-20: A-20 = determinación del punto de transición vítrea con un cambio de temperatura de 20 Kelvin/segundo

**Instrucción general para la producción de placas de poliuretano**

- 10 Para determinar las propiedades de matriz (de poliuretano) se produjeron cuerpos conformados (placas) de sistemas de poliuretano de acuerdo con la invención y se compararon con los sistemas no de acuerdo con la invención. La mezcla del polioliol, que contenía tanto un agente de desmoldeo interno como los catalizadores termolatentes, y el componente de isocianato A) se desgasificaron a una presión de 1 mbar durante 20 minutos. Se cargaron 90 g de la mezcla de polioliol preparada adicionalmente a la observación de la estabilidad de fases en un frasco de vidrio. El procesamiento de la mezcla de reacción se produjo mediante técnica de reacción y moldeo por inyección. Los componentes de polioliol y de isocianato se presionaron mediante un aparato de dosificación de alta presión después de una mezcla intensa en un cabezal de mezcla de control forzado en una herramienta de placa limpiada previamente, tratada una vez con agente de desmoldeo externo y calentada, con una temperatura de molde de 80 °C y las dimensiones 300 x 200 x 4 mm a través de un punto de inyección de barra de retención. La temperatura de polioliol ascendió a 48 °C, la temperatura de isocianato ascendió a 80 °C. Las placas se pudieron extraer después de 5 minutos del molde.

- 20 Adicionalmente se determinó el tiempo de gelificación de la mezcla de reacción homogeneizada de mezcla de polioliol y mezcla de isocianato en el cronómetro de gelificación (75 g) y el tiempo de solidificación a 80 °C.

De la tabla se pueden obtener las indicaciones de cantidades y las propiedades.

A partir de las placas se produjeron probetas para un ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527 y se determinaron el módulo de elasticidad, la resistencia y el alargamiento a la rotura.

- 25 Se determinó tanto la viscosidad de la mezcla de polioliol como la viscosidad de la mezcla de reacción directamente después de la mezcla de los componentes con un viscosímetro rotacional a 25 °C con un índice de cizalla de 60 1/s según la norma DIN EN ISO 1342.

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis de DSC (aparato de medición DSC Q 20 V24.8 Build 120 de la empresa Texas Instruments).

- 30 La conversión de NCO se determinó mediante espectroscopía de FTIR (aparato de medición Bruker Optik GmbH, Tensor 27).

La tensión superficial se determinó con ayuda de una tinta de ensayo según la norma DIN ISO 8296.

- 35 Por el índice de NCO/OH se entiende en el marco de la presente solicitud de patente el parámetro que describe la relación molar de grupos NCO empleados a átomos de H reactivos con NCO empleados. Una cantidad equivalente de grupos NCO y átomos de H reactivos con NCO se corresponde a este respecto con un índice de NCO/OH de 1.

- 40 Para la producción de los componentes compuestos reforzados con fibras en el procedimiento de RTM de alta presión (HP) se colocó un tejido de fibra de vidrio (G430BX-1270, tela no tejida de fibras paralelas de vidrio biaxial 430 g/m<sup>2</sup> de la empresa HACOTECH) en una mitad del molde de herramienta, de tal manera que se consiguió un contenido de fibra de vidrio de aproximadamente el 50 % en peso con respecto al posterior componente. Previamente se limpió de forma exhaustiva el molde de herramienta, se trató con una cera Ewomold 5716 (de la empresa KVS) y se trató una vez con el agente de desmoldeo externo Acmos 36-4570 (de la empresa Acmos Chemie). En el molde cerrado a continuación, calentado a 80 °C, se introdujo entonces la mezcla de reacción a presión en el molde y el componente compuesto de fibras terminado se desmoldeó después de 5 minutos. Se pudieron producir y extraer más de 20 piezas conformadas sin un nuevo tratamiento con agente de desmoldeo del molde.

- 45 En las probetas reforzadas con fibras se efectuaron las mediciones mecánicas. El contenido de fibra de vidrio se determinó mediante incineración de las probetas según la norma DIN EN ISO 1172. El módulo de elasticidad, la resistencia y el alargamiento a la rotura se determinaron según la norma DIN EN ISO 527.

**Ejemplo 1: Producción de placas de poliuretano reforzadas con fibras**

- 50 63,2 g de un polioliéter con un número de OH de 400 mg KOH/g y una funcionalidad de 3 (viscosidad a 25 °C: 370 ± 30 mPas; glicerina como iniciador; base de óxido propileno), 22,0 g de un polioliéter con un número de OH de 515 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 (viscosidad a 25 °C: 60 ± 20 mPas; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido de propileno) y 10 g de glicerina (número de OH 1827 mg KOH/g y una funcionalidad de 3, viscosidad a 25 °C:

1480 ± 50 mPas) se mezclaron con 3 g de un polioléster con un número de OH de 52 mg KOH/g con un índice de acidez de 2 mg KOH/g y una funcionalidad de 1,3 (agente de desmoldeo interno compuesto de ácido oleico, ácido adipico y pentaeritritol, viscosidad a 25 °C: 500 mPas) y con 0,05 g de Polycat SA1/10 (catalizador termolatente de la empresa Air Products. sal de fenol de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en dipropilenglicol) así como con 0,25 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente (amina bloqueada) de la empresa TOSOH Corporation) y se desgasificaron durante 20 minutos a una presión de 1 mbar. Después se añadieron 149,1 g de Desmodur® 44P01 (poliisocianato de la empresa Bayer MaterialScience AG; (f=2,68; contenido de NCO 29,15 % en peso; viscosidad a 20 °C: 135 mPas) a la formulación de poliol y se produjo con la mezcla de reacción un componente reforzado con fibras.

#### **Ejemplo comparativo 2: Producción de placas de poliuretano reforzadas con fibras (sin agente de desmoldeo interno)**

63,2 g de un polioléster con un número de OH de 400 mg KOH/g y una funcionalidad de 3 (viscosidad a 25 °C: 370 ± 30 mPas; glicerina como iniciador; base de óxido propileno), 22,0 g de un polioléster con un número de OH de 515 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 (viscosidad a 25 °C: 60 ± 20 mPas; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido de propileno) y 10 g de glicerina (número de OH 1827 mg KOH/g y una funcionalidad de 3, viscosidad a 25 °C: 1480 ± 50 mPas) se mezclaron con 0,05 g de Polycat SA1/10 (catalizador latente de la empresa Air Products. Sal de fenol de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en dipropilenglicol) y 0,25 g de Toyocat DB40 (catalizador latente (amina bloqueada) de la empresa TOSOH Corporation) y se desgasificaron durante 20 minutos a una presión de 1 mbar. Después se añadieron 147,8 g de Desmodur® 44P01 (poliisocianato de la empresa Bayer MaterialScience AG; (f=2,68; contenido de NCO 29,15 % en peso; viscosidad a 20 °C: 135 mPas) a la formulación de poliol y se produjo con la mezcla de reacción un componente reforzado con fibras en el procedimiento de HP-RTM.

#### **Ejemplo comparativo 3: Preparación de placas de poliuretano reforzadas con fibras (demasiado agente de desmoldeo interno)**

63,2 g de un polioléster con un número de OH de 400 mg KOH/g y una funcionalidad de 3 (viscosidad a 25 °C: 370 ± 30 mPas; glicerina como iniciador; base de óxido propileno), 22,0 g de un polioléster con un número de OH de 515 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 (viscosidad a 25 °C: 60 ± 20 mPas; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido de propileno) y 10 g de glicerina (número de OH 1827 mg KOH/g y una funcionalidad de 3, viscosidad a 25 °C: 1480 ± 50 mPas) se mezclaron con 5 g de un polioléster con un número de OH de 52 mg KOH/g con un índice de acidez de 2 mg KOH/g y una funcionalidad de 1,3 como agente de desmoldeo interno compuesto de ácido oleico, ácido adipico y pentaeritritol, viscosidad a 25 °C: 500 mPas y con 0,05 g de Polycat SA1/10 (catalizador termolatente de la empresa Air Products. Sal de fenol de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en dipropilenglicol) así como con 0,25 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente (amina bloqueada) de la empresa TOSOH Corporation) y se desgasificaron durante 20 minutos a una presión de 1 mbar. Después se añadieron 148,5 g de Desmodur® 44P01 (poliisocianato de la empresa Bayer MaterialScience AG; (f=2,68; contenido de NCO 29,15 % en peso; viscosidad a 20 °C: 135 mPas) a la formulación de poliol y se produjo con la mezcla de reacción un componente reforzado con fibras.

#### **Ejemplo comparativo 4: Producción de placas de poliuretano reforzadas con fibras (poliisocianurato)**

60 g de un polioléster con un número de OH de 56 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 (viscosidad a 25 °C: 400 ± 50 mPas; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido de propileno) se mezclaron con 26 g de Eupox® 710 (resina de bisfenol A epíclorhidrina con peso molecular promedio ≤ 700 g/mol; equivalente de epóxido 183-189 g/eq; viscosidad a 25 °C: 10000-12000 mPas) y 250 ppm de éster de metilo de ácido *para*-toluenosulfónico y se desgasificaron durante 60 minutos a una presión de 1 mbar. Después se mezclaron 214 g de Desmodur® VP.PU 60RE11 (poliisocianato de la empresa Bayer MaterialScience AG; mezcla de difenilmetandiisocianato y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianato; contenido de NCO 32,6 % en peso; viscosidad a 25 °C: 20 mPas) con 6 g de DY 9577® (triclora(N,N-dimetil)octilamina)boro de la empresa Huntsman Corporation, punto de fusión 25-36 °C), se añadieron a la formulación de poliol y se desgasificaron con agitación durante 5 minutos a 1 mbar. Después se produjo con la mezcla de reacción un componente reforzado con fibras.

#### **Ejemplo comparativo 5: Producción de placas de poliuretano reforzadas con fibras (con agente de desmoldeo interno y un catalizador termolatente)**

63,2 g de un polioléster con un número de OH de 400 mg KOH/g y una funcionalidad de 3 (viscosidad a 25 °C: 370 ± 30 mPas; glicerina como iniciador; base de óxido propileno), 22,0 g de un polioléster con un número de OH de 515 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 (viscosidad a 25 °C: 60 ± 20 mPas; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido de propileno) y 10 g de glicerina (número de OH 1827 mg KOH/g y una funcionalidad de 3, viscosidad a 25 °C: 1480 ± 50 mPas) se mezclaron con 3 g de un polioléster con un número de OH de 52 mg KOH/g con un índice de acidez de 2 mg KOH/g y una funcionalidad de 1,3 (agente de desmoldeo interno compuesto de ácido oleico, ácido adipico y pentaeritritol, viscosidad a 25 °C: 500 mPas y con 0,40 g de Toyocat DB40 (catalizador latente (amina bloqueada) de la empresa TOSOH Corporation) y se desgasificaron durante 20 minutos a una presión de 1 mbar. Después se añadieron 149,1 g de Desmodur® 44P01 (poliisocianato de la empresa Bayer MaterialScience AG; (f=2,68; contenido de NCO 29,15 % en peso; viscosidad a 20 °C: 135 mPas; prepolímero con agente de desmoldeo interno;) a la formulación de poliol y se produjo con la mezcla de reacción un componente reforzado con fibras.



Tabla:

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Relación de equivalentes NCO/OH	1,05	1,05	1,05	12,4	1,05
Viscosidad de la formulación de poliol a 25 °C [mPas]	326	350	320	360	323
Viscosidad de la mezcla de reacción a 25 °C (directamente después de la mezcla) [mPas]	532	509	491	320	560
Viscosidad a 25 °C (60 min después de la mezcla) [mPas]	sólido	sólido	sólido	320	sólido
Periodo de aplicación a 25 °C	14 min 45 s	13 min 35 s	12 min 55 s	>24 h	14 min 15 s
Tiempo de solidificación a 80 °C [s]	66	64	75	7800	75
Partes en peso de agente de desmoldeo interno en el lado del poliol	3	0	5	0	3
Partes en peso de producto de condensación que presenta grupos éster en el prepólimero	6,85	6,85	6,85	0	6,85
Proporción total de IMR en el componente terminado [%]	5,33	4,16	6,09	0	5,33
Estabilidad de fases del poliol después de 60 minutos	estable	estable	inestable	estable	estable
Desmoldeos sin nuevo tratamiento con agente de desmoldeo del molde	>20 piezas conformadas	1 pieza conformada	>20 piezas conformadas	1 pieza conformada	<20 piezas conformadas
Tiempo de desmoldeo [min]	5 min (80 °C)	5 min (80 °C)	5 min (80 °C)	15 (130 °C)	8 min (80 °C)
Conversión de NCO directamente después del desmoldeo (sin atemperado)	93,4 %	92,6%	93,1%	75%	90%
Tensión superficial [mN/m]	34	34	29	35	34
Temperatura de transición vítrea T <sub>g</sub> [°C] según norma DIN EN ISO 53765	110	98	99	146	90
Módulo de elasticidad según la norma DIN ISO 527 (placas de resina pura) [MPa]	2850	2820	2635	2300	2500

(continuación)

	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo comparativo 2</b>	<b>Ejemplo comparativo 3</b>	<b>Ejemplo comparativo 4</b>	<b>Ejemplo comparativo 5</b>
Resistencia a la tracción [MPa] norma DIN ISO 527 (placas de resina pura)	71	78,4	68,8	94	68,5
Alargamiento a la rotura [%] norma DIN ISO 527 (placas de resina pura)	4,9	5,3	5,1	5,4	5,7
Contenido de fibra de vidrio según la norma DIN EN ISO 1172 [% en peso] (componente compuesto de fibras)	55	54	54	50	55
Módulo de elasticidad según la norma DIN ISO 527 (componente compuesto de fibras) [MPa]	23815	23419	21625	23950	23676
Resistencia a la tracción [MPa] según la norma ISO 527 (componente compuesto de fibras)	445	425	324	297	462
Alargamiento a la tracción [%] según la norma ISO 527 (componente compuesto de fibras)	2,2	2,5	3,4	1,5	2,5

El ejemplo 1 de acuerdo con la invención dio una placa de poliuretano compacta, que posee propiedades mecánicas muy buenas (módulo de elasticidad de 2850 MPa, resistencia a la tracción de 71 MPa y un alargamiento a la rotura del 4,9 %). Además, el poliuretano empleado de acuerdo con la invención (sistema de matriz) posee una elevada temperatura de transición vítrea de 110 °C. Para la producción de componentes compuestos reforzados con fibras es necesario sobre todo una viscosidad muy baja, ya que por ello la tela no tejida de fibras paralelas o el tejido se embebe o impregna más fácilmente y mejor y los moldes se pueden cargar de forma claramente más rápida y uniforme. Esto posibilita además tiempos de ciclo más cortos, ya que los moldes se ocupan solo durante un tiempo corto. No obstante, en particular para grandes componentes compuestos de fibras se desea un largo periodo de aplicación. En el ejemplo 1 de acuerdo con la invención, el periodo de aplicación a temperatura ambiente asciende a 14 minutos y 45 segundos. La formulación de polioliol del sistema de poliuretano empleado de acuerdo con la invención tiene estabilidad de fases, es decir, a pesar de la presencia del agente de desmoldeo interno incluso después de un periodo de reposo/almacenamiento más largo a temperatura ambiente no tiene lugar separación de fases alguna. Además son ventajosos los más de 20 desmoldeos de las placas de poliuretano después de un tiempo de curado solo corto de menos de 5 minutos a una baja temperatura de curado de 80 °C. La tensión superficial con 34 mN/m se encuentra muy alta, de tal modo que los componentes se pueden barnizar directamente después del desmoldeo sin ningún tratamiento posterior adicional, tal como por ejemplo mediante almacenamiento, tratamiento con chorro de arena, o similares. Esto conduce a un claro ahorro de tiempo y de costes durante la producción de componentes compuestos de fibras a escala industrial. No fue necesario un atemperado posterior de la placa de poliuretano de acuerdo con la invención, ya que la conversión de NCO con el 93,4 % en comparación con el ejemplo comparativo 4 (componente de poliisocianurato, conversión de NCO del 75 %) ya es muy alta. El componente compuesto de fibras compacto de acuerdo con la invención producido posee propiedades mecánicas muy buenas: módulo de elasticidad de 23815 MPa, resistencia a la tracción de 445 MPa y alargamiento por flexión del 2,2 %.

En el ejemplo comparativo 2 se dejó fuera por completo el agente de desmoldeo interno en el lado del polioliol. Las viscosidades de la formulación de polioliol y de la mezcla de reacción eran muy similares a las del ejemplo 1 de acuerdo con la invención. También las propiedades mecánicas tanto de la placa de poliuretano como de los componentes compuestos de fibras se encontraban en un intervalo similar. No obstante, por la omisión del agente de desmoldeo interno se redujo claramente la cantidad de las placas que se podían desmoldear, de tal manera que en el ejemplo comparativo 2 después de cada placa el molde se tuvo que tratar de nuevo con el agente de desmoldeo externo. Esto condujo a un consumo de tiempo claramente mayor durante la fabricación de los componentes compuestos de fibras. Las propiedades mecánicas tanto de las placas de resina puras como de los componentes compuestos de fibras son similares a las del ejemplo 1 de acuerdo con la invención. Únicamente la temperatura de transición vítrea en el ejemplo comparativo con 98 °C es claramente menor que en el ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

En el ejemplo comparativo 3, el contenido de agente de desmoldeo interno se aumentó en el lado de polioliol de 3 a 5 partes en peso. Las viscosidades se encuentran ciertamente así mismo en un intervalo similar a las del ejemplo 1 de acuerdo con la invención, no obstante a causa de la mayor proporción de agente de desmoldeo interno directamente después de la preparación de la formulación de polioliol se produjo una separación de fases. A causa de esta separación de fases no fue posible un procesamiento continuo. Además, las piezas conformadas después de su producción poseen una tensión superficial de 29 mN/m, de tal manera que estos componentes sin tratamiento posterior adicional poseen una adherencia de barniz claramente peor que los componentes del ejemplo 1 de acuerdo con la invención. También el módulo de elasticidad de la placa de resina pura y del componente compuesto de fibras del ejemplo comparativo 3 se encuentran con 2635 MPa y 21625 claramente por debajo de los valores del ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

El contenido de agente de desmoldeo interno en el lado de polioliol se varió en los ejemplos comparativos 2 y 3. Los datos medidos muestran claramente que se pueden obtener un componente de polioliol con estabilidad de fases y una elevada tensión superficial solo en un intervalo de cantidades estrecho de productos de condensación que presentan grupos éster en el componente terminado.

El ejemplo comparativo 4 describe un componente de poliisocianurato, que se preparó en el procedimiento de HP-RTM. En el ejemplo comparativo 4 se necesitó una temperatura de molde mucho mayor de 130 °C. El tiempo de desmoldeo a esta temperatura con 15 minutos es tres veces tan largo como en el ejemplo 1 de acuerdo con la invención. El componente desmoldeado presenta una conversión de NCO mucho menor del 75 %. Los componentes a base de poliisocianurato se tuvieron que atemperar posteriormente durante algunas horas. Esto representa una etapa que consume mucho tiempo y costes, que es necesario evitar. Además, el módulo de elasticidad de la placa de resina pura con 2300 MPa se encuentra claramente por debajo de los del ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

En el ejemplo comparativo 5 se dejó fuera uno de los dos catalizadores latentes, Polycat SA1/10, y se aumentó de forma equimolar la proporción del segundo catalizador latente, Toyocat DB40. El tiempo de solidificación aumenta de 66 segundos (ejemplo 1 de acuerdo con la invención) a 75 segundos (ejemplo comparativo 5). Adicionalmente se pueden desmoldear menos de 20 piezas conformadas sin un nuevo tratamiento con agente de desmoldeo del molde. El tiempo de desmoldeo a 80 °C aumenta claramente a 8 minutos. Tanto la temperatura de transición vítrea (90 °C) como el módulo de elasticidad de la placa de resina pura (2500 MPa) son claramente menores en comparación con el sistema de acuerdo con la invención del ejemplo 1.

Los parámetros mecánicos muy buenos, la buena estabilidad de fases en el polioli, la elevada tensión superficial y la elevada conversión de NCO en combinación con una viscosidad inicial muy baja de 532 mPas a 25 °C y, por tanto, una buena humectación de fibras durante la producción del componente conducen a una productividad elevada durante la producción de componentes reforzados con fibras y se alcanzaron solo en el ejemplo de acuerdo con la invención.

5

## REIVINDICACIONES

1. Componentes compuestos de fibras a base de poliuretano que contienen una o varias capas de fibras, que están impregnadas en cada caso de poliuretano, pudiendo obtenerse el poliuretano a partir de una mezcla de reacción compuesta de

- 5 A) uno o varios prepolímeros de NCO orgánicos con un contenido de NCO del 27 al 31 % en peso y un contenido de monómeros del 35 al 55 % en peso del grupo compuesto por productos de reacción de di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y del 5 al 7,5 % en peso, con respecto al componente A), de productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5, un número de hidroxilo de 28 a 112 y, en cada caso, una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, pesos moleculares promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6
- 10 B) un componente que contiene uno o varios polioles con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 62 a 3000 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,8 a 6
- 15 C) dos o varios catalizadores termolatentes y  
D) dado el caso aditivos,

20 **caracterizados porque** el componente B) contiene del 2,5 al 3,5 % en peso, con respecto al componente B), de agente de desmoldeo interno y el agente de desmoldeo interno está seleccionado del grupo que consiste en productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5 y un número de hidroxilo de 28 a 112 y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6, ascendiendo la cantidad total empleada de productos de condensación que presentan grupos éster en el componente compuesto de fibras a del 5 al 5,7 % en peso y presentando la mezcla de reacción a 25 °C directamente después de la mezcla una viscosidad de 200 a 700 mPas (medida según la norma DIN EN ISO 1342) y siendo la relación entre la cantidad de los grupos NCO del componente A) y la cantidad de los grupos OH del componente B) de 1:1 a 1,15:1.

25  
30

2. Procedimiento para la producción de los componentes compuestos de fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

- 35 i) se disponen una o varias capas de fibras en una o en ambas mitades de herramienta de una herramienta,  
ii) se cierra la herramienta,  
iii) una mezcla de reacción compuesta de

- 40 A) uno o varios prepolímeros de NCO orgánicos con un contenido de NCO del 27 al 31 % en peso y un contenido de monómeros del 35 al 55 % en peso del grupo compuesto por productos de reacción de di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y del 5 al 7,5 % en peso, con respecto al componente A), de productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5, un número de hidroxilo de 28 a 112 y, en cada caso, una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, pesos moleculares promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6,
- 45 B) un componente que contiene uno o varios polioles con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 62 a 3000 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,8 a 6
- 50 C) dos o varios catalizadores termolatentes  
D) dado el caso aditivos,

conteniendo el componente B) del 2,5 al 3,5 % en peso, con respecto al componente B), de agente de desmoldeo interno y el agente de desmoldeo interno está seleccionado del grupo que consiste en productos de condensación que presentan grupos éster con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol, un índice de acidez por debajo de 5 y un número de hidroxilo de 28 a 112 y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,0 a 3,0 de uno o varios ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarbónicos alifáticos y/o aromáticos de bajo peso molecular con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de 50 a 500 g/mol y/o sus derivados y uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos con, en cada caso, un peso molecular promedio en número de hasta 500 g/mol y en cada caso una funcionalidad promedio en número de 1,5 a 6, y

55 ascendiendo la cantidad total empleada de productos de condensación que presentan grupos éster en el

60

## ES 2 666 842 T3

componente compuesto de fibras a del 5 al 5,7 % en peso y presentando la mezcla de reacción a 25 °C directamente después de la mezcla una viscosidad de 200 a 700 mPas (medida según la norma DIN EN ISO 1342) y siendo la relación entre la cantidad de los grupos NCO del componente A) y la cantidad de los grupos OH del componente B) de 1:1 a 1,15:1,

- 5 se introduce en la herramienta cerrada que dado el caso se encuentra expuesta a vacío, dado el caso a presión, por lo que se impregnan una o varias capas de fibras, y
- iv) la mezcla de reacción de iii) se cura a una temperatura de 50 °C a 120 °C, preferentemente de 70 °C a 100 °C.