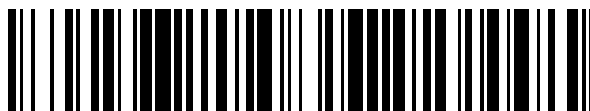


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 675**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2012** **PCT/EP2012/051677**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012** **WO12104343**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2012** **E 12703276 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** **EP 2670795**

54 Título: **Placas de materiales compuestos de poliuretano reforzado con fibras**

30 Prioridad:

04.02.2011 IT MI20110157

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIENA, PAOLO;
COCCONI, CARLO y
BERTUCELLI, LUIGI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 675 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

Placas de materiales compuestos de poliuretano reforzado con fibras

La presente invención se refiere a placas de materiales compuestos de poliuretano reforzado con fibras, y a métodos para fabricar esas placas.

- 5 Las placas que soportan cargas pesadas se utilizan en muchas aplicaciones. Estas placas a veces se usan como superficies temporales o permanentes que soportan el tráfico vehicular o peatonal. Estas placas también encuentran uso en aplicaciones de construcción, como materiales de refuerzo y en aplicaciones tales como rejillas, tapas de alcantarillado, cubiertas y cascos de buques. Por lo general, se pide que las placas soporten grandes cargas aplicadas, y que lo hagan sin deformarse permanentemente. A menudo, existen normas de desempeño gubernamentales propias de cada lugar respecto de la carga soportada y la deformación permanente, que deben cumplirse en aplicaciones específicas.

- 10 Estas placas generalmente están hechas de metales (principalmente hierro fundido o acero) u hormigón, debido a la gran capacidad de soporte de carga que se requiere. Las placas de metal y hormigón tienen la desventaja de ser muy pesadas. Su peso puede hacer que las placas sean muy difíciles de manejar. Incluso las placas pequeñas a menudo son tan pesadas que no se pueden quitar fácilmente en forma manual. Se cree que la tensión de levantar estas placas contribuye a muchos trastornos musculoesqueléticos entre los operarios que las manipulan. Un problema adicional con las placas de metal es que los metales tienen un valor considerable de chatarra, y por esa razón, las placas a menudo son robadas para venderlas como chatarra.

- 15 Las placas de materiales compuestos proporcionan potencialmente las ventajas de un peso menor y de un valor de chatarra bajo. Estos materiales compuestos incluyen un refuerzo, típicamente de tipo fibroso, que está incrustado en una matriz polimérica. El reto con las placas de materiales compuestos es lograr la resistencia mecánica que se necesita. Para lograr esta alta resistencia, se han fabricado placas de materiales compuestos utilizando un refuerzo especializado compuesto por fibras que se ensamblan en un filamento continuo de fibra, como se describe en el documento US 6.656.405. Las capas de refuerzo se producen formando el filamento de fibra en filas rectas y paralelas. Se apilan estas capas en un molde, con separadores interpuestos entre capas adyacentes. Luego, se inyecta un material de resina curable en el molde y se cura para formar el compuesto. De esta manera, se puede lograr una resistencia mecánica adecuada.

- 20 Un problema con el enfoque anterior es que se requiere de un material de refuerzo especializado así como también, de un material separador. Estos aumentan significativamente el coste de las materias primas. Los costes de producción son altos, también, porque las capas de refuerzo y el separador deben ser apilados dentro del molde, lo que aumenta la complejidad del procedimiento y el tiempo de ciclo.

Se desea una forma más rentable de producir placas de materiales compuestos que tengan la resistencia mecánica requerida.

- 25 La presente invención es, en un aspecto, una placa de material compuesto de poliuretano reforzado con fibras que tiene un grosor de al menos 12 mm y un volumen vacío inferior al 2%, en la que el material compuesto de poliuretano reforzado con fibras contiene de 30 a 60% en peso de fibras de vidrio de refuerzo incrustadas en una matriz de polímero de poliuretano que es un producto de reacción de una formulación formadora de poliuretano que omite el agua y otros agentes de expansión, teniendo la matriz de polímero de poliuretano un peso molecular calculado entre reticulaciones de 430 a 2500, en el que las fibras tienen longitudes de 12 a 150 mm y están aleatoriamente orientadas en la matriz de polímero de poliuretano, y la matriz de polímero de poliuretano es un producto de reacción de una composición de isocianato que incluye MDI polimérico y tiene un peso equivalente de isocianato de 100 a 200 y una funcionalidad isocianato promedio de 2,2 a 4,0, y una composición de polioli que contiene compuestos reactivos con isocianato que tiene un peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de 125 a 300 y un promedio de 2,0 a 3,5 grupos reactivos con isocianato por molécula.

- 35 Los solicitantes han encontrado sorprendentemente que las placas que tienen resistencia mecánica muy alta se producen cuando la matriz de polímero es un poliuretano que tiene un peso molecular calculado entre reticulaciones de 430 a 2500. Mediante la selección de la matriz de polímero de poliuretano, se pueden obtener altas resistencias mecánicas incluso usando refuerzos simples y económicos tales como fibras de longitud corta orientadas aleatoriamente (hasta 150 mm), mechas continuas, esteras de fibras no tejidas o tejidas simples y similares. Esto permite la simplificación de los métodos de producción y la disminución de los costes de producción. En realizaciones particulares, la placa se fabrica por medio de un procedimiento de pulverización (tal como el procedimiento "LFI" de Kraus-Maffei), en el que las fibras humectadas con una composición formadora de poliuretano se pulverizan en un molde o en una forma, seguido por el cierre del molde o, de otro modo, de la aplicación de presión a la composición y del curado de la composición formadora de poliuretano en el molde o en la forma. Como alternativa, la placa puede ser fabricada usando técnicas tales como el procedimiento de moldeo por inyección de reacción estructural (SRIM, por sus siglas en inglés), en el que se introduce un refuerzo de fibras en un molde, el molde se cierra, y una composición formadora de poliuretano se inyecta en el molde en el que se cura para formar un material compuesto. Otro método de fabricación adecuado es un procedimiento de moldeo por inyección

de reacción reforzada (RRIM, por sus siglas en inglés), en el que las fibras se dispersan en un precursor de poliuretano líquido, que se pasa a través de un cabezal de mezcla en el que el precursor se mezcla con otros reactivos y luego, se inyectan en un molde cerrado en el que se curan.

5 Otras ventajas de la invención incluyen una alta temperatura de transición vítrea, que permite el uso en un amplio intervalo de temperaturas, una baja absorción de agua y una baja inflamabilidad de la superficie.

La placa de material compuesto de la invención incluye un material compuesto de poliuretano reforzado con fibras que tiene al menos 12 mm de espesor. La placa de material compuesto puede contener, además, otras capas o componentes, tales como, por ejemplo, una capa de revestimiento que puede impartir propiedades útiles tales como estabilidad a la intemperie, un mayor coeficiente de fricción (para resistencia al deslizamiento o al derrape) o por razones estéticas. La placa también puede incluir partes funcionales tales como asas.

La forma de la placa de material compuesto no se considera crítica para la invención en general, aunque pueden requerirse formas especializadas para aplicaciones específicas. Por lo tanto, la forma compuesta puede ser rectangular u otro polígono regular o irregular, circular, elíptico o cualquier otra forma útil.

15 El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras puede tener un grosor de 12 mm o más, preferiblemente de 15 mm o más, más preferiblemente de 25 mm o más, de hasta 100 mm, preferiblemente de hasta aproximadamente 50 mm. El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras puede estar compuesto por dos o más capas delgadas que se apilan y se adhieren entre sí.

20 Típicamente, la placa tendrá una abertura despejada, que tiene un grosor como el descrito anteriormente, de al menos 150 mm y a menudo de al menos 250 mm. La abertura despejada suele ser de hasta 2 metros, y más típicamente es de hasta aproximadamente 1 metro. La abertura despejada es el diámetro del círculo más grande que puede inscribirse en la zona sin obstáculos de la placa entre asientos (de haberlos). La placa puede tener partes más gruesas o más delgadas, como por ejemplo, un borde elevado. Las placas, como las rejillas, pueden tener secciones finas o incluso aberturas dentro del área despejada.

25 El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras incluye al menos 30% en peso de fibras de vidrio de refuerzo incrustadas en una matriz de polímero de poliuretano. Las fibras de vidrio de refuerzo pueden constituir hasta 60% del peso total del compuesto reforzado con fibras. Las fibras son fibras cortas orientadas aleatoriamente (de menos de 150 mm de longitud) (como suele ser el caso cuando el compuesto se realiza mediante un procedimiento de pulverización o RRIM) y constituyen al menos 30%, más preferiblemente al menos 35% y aún más preferiblemente al menos 40% del peso del compuesto, preferiblemente de hasta 55% y más preferiblemente de hasta 50% del peso del mismo.

35 La matriz de polímero de poliuretano se caracteriza por tener un peso molecular calculado entre reticulaciones de 430 a 2500. La matriz de polímero de poliuretano es un producto de reacción de compuestos de isocianato con compuestos reactivos con isocianato. El peso molecular calculado entre reticulaciones (M_c) tiene en cuenta la funcionalidad (número de grupos reactivos con isocianato o isocianato por molécula) y el peso equivalente de aquellos compuestos de poliisocianato y de aquellos compuestos reactivos con isocianato, junto con el índice de isocianato, de la siguiente manera:

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

en la que:

M_c es el peso molecular calculado entre reticulaciones;

40 W_{pol} es el peso en gramos de todos los compuestos reactivos con isocianato;

W_{iso} es el peso en gramos de todos los compuestos de poliisocianato;

F_{pol} es la funcionalidad media en número (número de grupos reactivos con isocianato por molécula) de los compuestos reactivos con isocianato. Las funcionalidades nominales se usan a los fines de este cálculo;

45 E_{pol} es el peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de todos los compuestos reactivos con isocianato.

$W_{iso,stoic}$ es el peso de los compuestos de poliisocianato cuando el índice de isocianato es de 100 o menos. Si el índice de isocianato está por encima de 100, $W_{iso,stoic}$ es el peso de los compuestos de poliisocianato que se necesitan para proporcionar un índice de isocianato de 100, es decir, un equivalente de grupos isocianato por equivalente de grupos reactivos con isocianato suministrados por los compuestos reactivos con isocianato;

E_{iso} es el peso equivalente promedio, por grupo isocianato, de todos los compuestos de poliisocianato;

F_{iso} es la funcionalidad media en número (número de grupos isocianato por molécula) de compuestos de poliisocianato; y

5 $W_{iso,excess}$ es el peso de los compuestos de poliisocianato, de haberlos, en exceso del necesario para proporcionar un índice de isocianato de 100.

Como se indica en la fórmula anterior, se forman reticulaciones como resultado de la presencia de compuestos reactivos con isocianato y/o compuestos de isocianato que tienen una funcionalidad mayor que 2, y/o un índice de isocianato mayor que 100.

10 La matriz de polímero de poliuretano tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de al menos 80 °C y más preferiblemente de al menos 130 °C.

15 La matriz de polímero de poliuretano es un producto de reacción de una composición de isocianato que incluye MDI polimérico y tiene un peso equivalente de isocianato de 100 a 200 y una funcionalidad de isocianato promedio de 2,2 a 4,0 y una composición de polioli que contiene compuestos reactivos con isocianato con un peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de 125 a 300 y un promedio de 2,0 a 3,5 grupos reactivos con isocianato por molécula.

20 Los compuestos de isocianato utilizados para preparar la matriz de polímero de poliuretano son compuestos que contienen dos o más grupos de isocianato orgánicos por molécula. Los compuestos de isocianato aromáticos son generalmente preferidos. Un isocianato más preferido es el metano difenildiisocianato (MDI) y un compuesto de isocianato aún más preferido es un MDI polimérico. Por "MDI polimérico" se entiende una mezcla de MDI con polimetileno polifenilisocianatos que contiene al menos tres grupos fenilisocianato. El MDI puede ser el isómero 2,4' o 4,4', o una mezcla de ambos. El MDI o el MDI polimérico se puede modificar con enlaces de carbodiimida, uretonimina, uretano o biuret.

25 Los compuestos de isocianato tienen preferiblemente un peso equivalente de isocianato de 125 a 168 y una funcionalidad de isocianato promedio de 2,2 a 4,0. Un poliisocianato especialmente preferido es un MDI polimérico que tiene un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 130 a 168 y una funcionalidad de isocianato de 2,2 a aproximadamente 3,5.

30 Los compuestos reactivos con isocianato son compuestos que tienen dos o más grupos reactivos con isocianato por molécula. Los grupos reactivos con isocianato pueden ser grupos hidroxilo alifáticos primarios o secundarios, grupos hidroxilo fenólicos, grupos amino primarios o secundarios (que pueden estar unidos aromáticamente o alifáticamente), grupos tiol u otros grupos que pueden reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace al mismo. Los grupos reactivos con isocianato son preferiblemente grupos hidroxilo alifáticos primarios o secundarios y/o grupos amino secundarios. Los grupos hidroxilo alifáticos primarios o secundarios son los compuestos reactivos con isocianato más preferidos en un procedimiento de pulverización debido a que proporcionan velocidades de curado beneficiosas.

35 El peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de los compuestos reactivos con isocianato usados para preparar la matriz de polímero de poliuretano es preferiblemente de 125 a 300, aunque en el caso de una mezcla, los compuestos reactivos con isocianato individuales en la mezcla pueden tener pesos equivalentes fuera de este intervalo, tal como de aproximadamente 30 a aproximadamente 2000. La funcionalidad promedio de los compuestos reactivos con isocianato es preferiblemente de 2,0 a 3,5 grupos reactivos con isocianato por molécula, aunque en el caso de una mezcla, los compuestos reactivos con isocianato individuales pueden tener funcionalidades tan bajas como 1 o tan altas como 8.

45 Los ejemplos de compuestos reactivos con isocianato que contienen hidroxilo que son útiles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, polioles de poliéter, incluyendo alcoxilatos (especialmente etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de los anteriores, polioles de poliéster, aceite de ricino, polioles de aceite de soja llamados "soplados", polioles que contienen hidroximetilo como se describe en el documento WO 06/0293400, y similares.

50 Los compuestos reactivos con isocianato pueden incluir mezclas de dos o más compuestos reactivos con isocianato. Dicha mezcla puede incluir, por ejemplo, (a) al menos un polioli que tiene una funcionalidad de al menos tres y un peso equivalente de 30 a 200 y (b) al menos un polioli que tiene una funcionalidad de 2 a 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 2000. Generalmente, se prefiere que no más de aproximadamente 40%, más preferiblemente no más de 25% en peso de los compuestos reactivos con isocianato tengan pesos equivalentes de 500 o más.

55 Los compuestos de isocianato y los compuestos reactivos con isocianato se combinan adecuadamente con un índice de isocianato de 80 a 150, más preferiblemente de 95 a 125 y aún más preferiblemente de 100 a 120, para formar la matriz de polímero de poliuretano. El índice de isocianato es de 100 veces la relación entre los equivalentes de grupos isocianato proporcionados por los compuestos de isocianato y los equivalentes de grupos

reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos reactivos con isocianato. El índice de isocianato se selecciona junto con las funcionalidades y los pesos equivalentes de los materiales reactivos de modo que el peso molecular calculado entre reticulaciones es como se describió anteriormente.

- 5 La matriz de polímero de poliuretano es un producto de reacción de los compuestos de poliisocianato anteriores con los compuestos reactivos con isocianato. La reacción de los compuestos de isocianato con los compuestos reactivos con isocianato se puede realizar en presencia de otros diversos ingredientes tales como, por ejemplo, uno o más catalizadores de reacción, un relleno particulado, un tensioactivo de silicona, un agente humectante y similares. Estos otros ingredientes pueden mezclarse en el (los) compuesto(s) de isocianato o el (los) compuesto(s) reactivo(s) con isocianato, si se desea.
- 10 Los catalizadores adecuados incluyen compuestos de amina terciaria y compuestos organometálicos, especialmente carboxilatos de estaño y compuestos de estaño tetravalente. Entre los catalizadores representativos de amina terciaria se incluyen trimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano), bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis, trietildiamina, pentametil dietilentriamina, dimetil ciclohexil amina, N-cetil N,N-dimetil amina, N-coco-morfolina, N,N-dimetil aminometil N-metil etanol amina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bis (aminoetil) éter, N,N-bis(3-trimetilaminopropil) N-isopropanolamina, (N,N-dimetil) amino-etoxi etanol, N,N,N',N'-tetrametil hexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, N,N-dimorfolinodietil éter, N-metil imidazol, dimetil aminopropil dipropanolamina, bis(dimetilamino propil) amino-2-propanol, tetrametilamino bis (propilamina), (dimetil (aminoetoxietil)) ((dimetilamina) etil) éter, tris(dimetilamino propil) amina, diciticlohexil metil amina, bis (N,N-dimetil-3-aminopropil) amina, 1,2-etileno piperidina y metil-hidroxietil piperazina.

Ejemplos de catalizadores de estaño útiles incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercaptido de dibutilestaño, dialquilmecaptosácidos de dialquil estaño, óxido de dibutilestaño, dimercaptido de dimetilestaño, diisocitilmercaptoacetato de dimetilestaño y similares.

- 25 Los catalizadores se usan generalmente en pequeñas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador usado puede ser de 0,0015 a 5, preferiblemente de 0,01 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla de polioliol o polioliol.

- 30 El componente de polioliol también puede contener un relleno particulado, que puede funcionar como un colorante, para reducir el coste, reducir las ampollas u otros defectos superficiales, y/o proporcionar propiedades físicas y/o mecánicas deseables al compuesto. El "relleno" es diferente de la fibra en que tiene una relación de aspecto de menos de 3,0 y preferiblemente de menos de 2,0. El relleno se presenta en forma de partículas que preferiblemente tienen una dimensión más larga de 50 nm a 1 mm. Más preferiblemente, las partículas de relleno tienen una dimensión más larga de 1 micra a 500 micras. Las partículas de relleno están hechas de un material inorgánico u orgánico que es térmicamente estable (es decir, no sufren un cambio de estado físico ni participan en reacciones químicas) a las temperaturas de procesamiento encontradas durante la etapa de curado. Ejemplos de rellenos adecuados incluyen carbonato de calcio, talco, wollastonita, diversas arcillas, vidrio triturado, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de hierro, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y similares. El carbonato de calcio es un relleno preferido.

- 40 Una cantidad adecuada del relleno particulado, de estar presente, es de 0,1 a 60% de los pesos combinados de los compuestos de isocianato y los compuestos reactivos con isocianato.

- El relleno particulado, de usarse, se mezcla convenientemente en el (los) compuesto(s) reactivo(s) con isocianato. En tal caso, puede estar presente un agente humectante, ya que la presencia del agente humectante puede reducir significativamente la viscosidad de la mezcla. Los agentes humectantes adecuados incluyen ciertas sales de poliéster y de amonio ácidos de copolímeros ácidos, como los comercializados por BykUSA con los nombres comerciales BYK W985 y BYK W969. Los agentes humectantes son generalmente útiles en cantidades que varían de aproximadamente 0,25 a 3, de preferencia de 0,5 a 2 por ciento en peso del relleno particulado.

Un tensioactivo de organosilicona puede estar presente en uno o en ambos compuestos de isocianato o en compuestos reactivos con isocianato. El tensioactivo constituye adecuadamente de 0,25 a 5, de preferencia de 0,5 a 2,5 por ciento del peso total del componente reactivo con isocianato.

- 50 Los agentes de soplado, incluidos ambos tipos químicos tales como el agua y los tipos físicos, se usan preferentemente en pequeñas cantidades o nada en absoluto. El agua y otros agentes de soplado se omiten de la formulación formadora de poliuretano.

- Normalmente, es conveniente formar un sistema reactivo de dos componentes, un componente (el componente de isocianato) que contiene los compuestos de isocianato y el otro (el componente de polioliol) que contiene los componentes reactivos con isocianato, y para formar la matriz de polímero de poliuretano combinando los dos componentes para formar una composición formadora de poliuretano que está en contacto con las fibras de vidrio de refuerzo que se cura en presencia de la fibras de vidrio de refuerzo para formar el material compuesto de

poliuretano.

Las viscosidades de cada uno de los componentes de isocianato y de polioliol no son preferiblemente superiores a 5000 mPa.s a 25°C, y más preferiblemente no superiores a 3000 mPa.s a 25°C, para facilitar el procesamiento, en especial en un procedimiento de pulverización. El componente de isocianato tiene más preferiblemente una viscosidad de no más de 500 mPa.s a 25 °C.

El material de refuerzo incluye fibras que tienen diámetros en el intervalo de 0,5 a 100 micras, preferiblemente de 2 a 50 micras, y están hechas de un material que no se funde ni se degrada térmicamente a una temperatura inferior a 200 °C y que es más rígido que la matriz del polímero de poliuretano. Las fibras tienen una relación longitud/diámetro de al menos 20, preferiblemente de al menos 100. Las fibras que están orientadas aleatoriamente en el compuesto tienen longitudes de 12 a 150 mm.

Las fibras adecuadas incluyen, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de boro, otras fibras cerámicas, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras naturales tales como fibras de algodón y lana, y fibras poliméricas sintéticas que tienen la estabilidad térmica y la temperatura de fusión necesarias. Se utilizan fibras de vidrio, en función del coste, la disponibilidad y el rendimiento.

Las fibras pueden adoptar diversas formas, que incluyen, por ejemplo, fibras cortas orientadas aleatoriamente (de 150 mm o menos de longitud), esteras no tejidas o tejidas, mechas continuas, hebras de fibras continuas como se describe en el documento US 6.656.405, u otra forma conveniente.

El material compuesto de poliuretano se forma combinando los compuestos de isocianato y los compuestos reactivos con isocianato, poniendo en contacto la composición formadora de poliuretano resultante con las fibras de vidrio de refuerzo, y curando la composición formadora de poliuretano en presencia de las fibras de vidrio de refuerzo. El procedimiento se realiza de una manera tal que la composición formadora de poliuretano penetra entre las fibras individuales y llena los espacios entre ellas. Después del curado, las fibras son incrustadas en la matriz de polímero de poliuretano. Para proporcionar la alta resistencia deseada, el compuesto resultante tiene un volumen vacío de menos del 2%.

Se pueden usar varios métodos para hacer el compuesto. Los métodos adecuados incluyen, por ejemplo, métodos de moldeo por inyección de reacción estructural (SRIM), que incluyen los pasos de (A) introducir fibras de refuerzo, típicamente en forma de una estera tejida o no tejida, en la cavidad de un molde, (B) introducir la composición formadora de poliuretano en el molde de manera tal que la composición formadora de poliuretano penetre entre las fibras de refuerzo, y luego (C) curar la composición formadora de poliuretano en presencia del material de refuerzo de fibra en el molde.

Otro método de fabricación adecuado es un procedimiento de moldeo por inyección de reacción reforzada (RRIM), en el que se dispersan fibras cortas (típicamente de hasta 150 mm, de preferencia de aproximadamente 12-150 mm) en un precursor líquido de poliuretano (típicamente el componente polioliol), que se pasa a través de un cabezal de mezcla en el que el precursor se mezcla con otros reactivos y luego, se inyecta en un molde cerrado, en el que se cura la mezcla de reacción para formar una matriz de polímero de poliuretano en la que se incrustan las fibras.

Un método de fabricación preferido es un método de pulverización. En un método de pulverización, se humedecen las fibras cortas (de hasta 150 mm, preferiblemente de 12-150 mm, más preferiblemente de 25-150 mm y todavía más preferiblemente de 50-100 mm) con una composición formadora de poliuretano y se pulverizan las fibras húmedas en un molde abierto o en una forma. Las fibras y la composición formadora de poliuretano están convenientemente dispensadas a través de un cabezal de mezcla y se pulverizan juntas en el molde o en la forma. Las fibras a veces se suministran al procedimiento en forma de mecha continua. En ese caso, la mecha se corta en longitudes discretas inmediatamente antes de humedecerse con la composición formadora de poliuretano. En algunos procedimientos, la fibra se coloca en una cámara en estrecha proximidad con el cabezal de mezcla, en el que se mezclan un componente de polioliol y un componente de poliisocianato para formar la composición formadora de poliuretano. Luego, las fibras y la composición formadora de poliuretano se dispensan juntas desde el cabezal de mezcla al molde o a la forma. En otros casos, se pulverizan las fibras y la composición de poliuretano desde el cabezal de mezcla separado, pero una dentro de la otra, por lo que las fibras pulverizadas se van humedeciendo a medida que se desplazan a la superficie del molde. Una vez que se llena el molde, se cierra y la composición formadora de poliuretano se cura en el molde para formar el material compuesto de poliuretano. Si se usa una forma en vez un molde, se aplica presión durante el procedimiento de curado. Por "forma" se entiende cualquier superficie sobre la cual se dispensan las fibras y la composición formadora de poliuretano; la forma puede ser, por ejemplo, una superficie plana o una superficie en movimiento tal como una cinta transportadora. Un laminador de doble banda es un tipo adecuado de equipo para producir placas de materiales compuestos de acuerdo con la invención, especialmente si las placas son pocas o no tienen características de superficie.

Un tipo preferido de cabezal de mezcla para realizar un procedimiento de pulverización incluye un mezclador de choque de alta presión mediante el cual los compuestos reactivos con isocianato y los compuestos de poliisocianato se ponen en contacto, se mezclan rápidamente y se ponen en contacto con las fibras. Las fibras se pueden suministrar en forma de mechas continuas que se cortan en las longitudes deseadas inmediatamente antes de

introducirlas en el cabezal de mezcla. Los cabezales de mezcla de estos tipos están disponibles comercialmente. Incluyen los cabezales de mezcla "LFI" que están disponibles en Krauss-Maffei.

En cualquiera de los procedimientos anteriores, una vez que el molde o la forma se ha llenado con las fibras humedecidas, se aplica presión (cerrando el molde o de otro modo y la composición formadora de poliuretano se cura en presencia de las fibras). Generalmente es deseable la realización de la etapa de curado a una temperatura elevada, tal como de 50 a 120°C. El molde o la forma junto con las fibras húmedas aplicadas, en ese caso, se calientan conjuntamente a la temperatura de curado. Es común precalentar el molde o la forma a la temperatura de curado. La composición formadora de poliuretano se cura el tiempo suficiente para que el compuesto se pueda desmoldar o retirar de la forma sin deformación o daño permanente. La etapa de curado requiere, por lo general, de 0,5 a 60 minutos, dependiendo de la composición formadora de poliuretano particular, de las dimensiones de la pieza y de la temperatura de curado. La presión aplicada durante la etapa de curado es suficiente para impedir la expansión del contenido del molde, minimizando así el vacío contenido en el compuesto resultante y maximizando las propiedades mecánicas del compuesto.

El material compuesto de poliuretano resultante puede constituir la placa completa. Sin embargo, la placa puede incluir, además, una o más capas adicionales, tales como una capa de revestimiento de una, algunas o todas las superficies exteriores del material compuesto de poliuretano, que puede impartir propiedades útiles tales como estabilidad climática, un coeficiente de fricción más alto (para resistencia al deslizamiento o al derrape) o puede estar presente por razones estéticas. Un revestimiento antideslizante o antiderrape en al menos una superficie a menudo es beneficioso. Tal recubrimiento puede ser una capa de polímero de poliuretano. Las capas de recubrimiento de polímero pueden producirse de varias maneras, tales como mediante la aplicación de un revestimiento en polvo, pintura en molde, película termoplástica y/o composición de recubrimiento en gel a la superficie del molde, introduciendo luego la fibra de refuerzo y la composición formadora de poliuretano en el molde y curando la composición formadora de poliuretano (y el material de recubrimiento, de ser necesario). También se puede aplicar un revestimiento después de curar la composición curable de la presente invención, usando técnicas tales como los procedimientos de recubrimiento en molde por inyección a alta presión o a través de métodos comunes de pintura o recubrimiento posteriores al desmolde.

También es posible introducir capas adicionales en la placa, además o en lugar del revestimiento mencionado anteriormente. Por ejemplo, se pueden interponer una o más capas adicionales entre una capa de superficie de exposición y el material compuesto de poliuretano. Como alternativa o adicionalmente, se pueden aplicar una o más capas adicionales sobre el material compuesto de poliuretano.

La placa también puede incluir partes funcionales tales como asas. Estas se pueden unir al compuesto durante el procedimiento de moldeo, o pueden unirse a un compuesto previamente formado, o a una capa de revestimiento.

Una placa de la invención que tiene una abertura despejada de menos de 450 mm exhibe preferiblemente una deformación permanente de menos de 6,5 mm y más preferiblemente, no más grande que la abertura despejada dividida por 50. Una placa de material compuesto de la invención que tiene una abertura despejada de 450 mm o más, preferiblemente exhibe una deformación permanente no mayor que la abertura despejada dividida por 100. La deformación permanente de la placa en la mayoría de los casos se debe casi por completo al material compuesto de poliuretano reforzado con fibras. Por lo tanto, el material compuesto de poliuretano reforzado con fibras debería exhibir en sí mismo estos valores de deformación permanente.

Una placa de la invención que tiene una abertura despejada de menos de 250 mm exhibe preferiblemente una capacidad portante, en kilonewtons (kN), igual a al menos la abertura despejada dividida por 250. Una placa de la invención que tiene una abertura despejada de preferiblemente 250 mm o más, exhibe una capacidad portante de al menos 125 kilonewtons. La carga soportada de la placa se debe casi por completo al material compuesto de poliuretano reforzado con fibras. Por lo tanto, el material compuesto de poliuretano reforzado con fibras debería exhibir en sí mismo estos valores de carga.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no están destinados a limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-7

Se preparan placas circulares que tienen un diámetro de 250 mm y un espesor de 15 mm en el área plana central y 40 mm en el borde de la siguiente manera.

Se prepara la composición de poliol mezclando 16 partes de un propoxilato de glicerina con un peso equivalente de 84, 10 partes de un propoxilato de trimetilolpropano con un peso equivalente de 59, 20 partes de un poli (óxido de propileno) diol con un peso equivalente de 1000, 13,3 partes de aceite de ricino, 2 partes de una mezcla 50/50 de aceite de ricino y el tamiz molecular de aluminio silicato de sodio, 37 partes de un peso equivalente de 156, 4,7 de propoxilato funcional de una mezcla de glicerina/sacarosa, 0,7 parte de una solución al 33% de trietilendiamina en un diol disolvente y 1 parte de una pasta negra (colorante). Esta composición de poliol tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio de 148 y una funcionalidad promedio de 3,37. Su viscosidad es de 1.400 MPa.s a 25°C.

Se procesan la composición de polioliol, un MDI polimérico que tiene una funcionalidad promedio de 2,45, un peso equivalente de 134 y una viscosidad de 130 mPa.s, y fibras de vidrio a través de un cabezal de mezcla "LFI" de Krauss-Maffei y se los pulveriza en un molde que tiene las dimensiones correspondientes a las de la pieza terminada. El índice de isocianato es de 105. El peso molecular calculado entre reticulaciones para este sistema es de 464.

El contenido de fibra y la longitud de la fibra son variados. Después de llenar el molde, el molde se cierra y el contenido se calienta a 65°C durante 5 minutos a una presión aplicada de 50 bar. Se desmoldan las placas resultantes.

La Tabla 1 establece la longitud de la fibra y el contenido de fibra de cada uno de los Ejemplos 1-7.

Tabla 1

Ej. N.º	Contenido de fibra, % en peso	Longitud de fibra, mm
1	30	25
2	30	50
3	30	100
4	40	25
5	40	50
6	40	100
7	50	100

Se evalúan la capacidad portante y la deformación permanente de las placas de materiales compuestos de los Ejemplos 1-7. El aumento de la longitud de la fibra (a través del intervalo de 25 a 100 mm) tiende a conducir a una mayor capacidad portante y a una menor deformación permanente, al igual que un mayor contenido de fibra. Ante contenidos de fibra de 40% o más, la deformación permanente está típicamente por debajo de los 5 mm y la capacidad portante es típicamente de 135 kN o más.

Ejemplo 8

Se prepara una placa que tiene un espesor de 15 mm para la evaluación de las propiedades físicas de la siguiente manera. La composición de polioliol y el poliisocianato son los mismos que los descritos en los Ejemplos 1 a 7.

Se procesan la composición de polioliol, el poliisocianato y las fibras de vidrio de 25 mm a través de un cabezal de mezcla "LFI" de Krauss-Maffei y se pulverizan en un molde. El índice de isocianato es de 110. El contenido de fibra es de 40% en peso.

Después de llenar el molde, el molde se cierra y el contenido se calienta a 65°C durante 5 minutos a una presión aplicada de 50 bar. Se desmoldan las placas resultantes. Se cortan muestras de las placas y se las somete a prueba para observar la resistencia al impacto de Charpy (DIN ISO 179-2, en muestras de 5 mm de espesor), las propiedades de flexión (UNI EN ISO 178, en muestras de 15 mm de espesor con 100 mm de extensión), las propiedades de tracción (ISO 527-2, en muestras de 7 mm de espesor), la absorción de agua (ISO 62) y la propagación de la llama (EN ISO 11925-2). Los resultados son indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Propiedad	Resultado
Contenido de fibra, % en peso	40
Longitud de fibra, mm	25
Módulo de flexión, MPa	7000
Tensión de flexión, mm	6,24

Propiedad	Resultado
Resistencia a la flexión, MPa	249
Resistencia a la tracción, N/mm ²	126
Elongación de rotura, %	1,8
Módulo de tracción, MPa	6750
Energía de impacto, KJ/m ²	72
Absorción de agua, después de 120 horas a 25°C	0,141%
Inflamabilidad superficial	Clasificación Euroclass Efl (EN 13501)

Ejemplos 9 y 10

5 Se preparan placas cuadradas que tienen dimensiones de 400 X 400 mm y un espesor de 15 mm en el área plana central y 40 mm en el borde en un procedimiento SRIM, usando las mismas composiciones de polioli e isocianato que se describen para los Ejemplos 1-7. Las fibras, en este caso, son esteras planas de fibra de vidrio tejidas. El contenido de fibra es del 23% en cada caso.

10 Las esteras de fibra de vidrio se insertan en el molde y la composición formadora de poliuretano se inyecta en el molde, llenando el molde y penetrando entre las fibras en la estera. La composición formadora de poliuretano se cura en el molde a 75°C durante 10 minutos. La carga soportada para cada uno de los Ejemplos 8 y 9 es superior a 170 kN.

Ejemplo 11

Se repite el Ejemplo 9, usando la siguiente composición formadora de poliuretano:

Componente de polioli: 99,95 partes de un poli(etilenglicol) de peso molecular 200 y 0,05 parte de un catalizador de estaño.

15 Componente de poliisocianato: una mezcla de un MDI polimérico y un prepolímero de MDI y tripropilenglicol. Esta mezcla tiene una funcionalidad promedio de 2,3 y un peso equivalente de 154.

El índice de isocianato es de 110, y el peso molecular calculado entre reticulaciones es de 2010.

REIVINDICACIONES

1. Una placa de material compuesto de poliuretano reforzado con fibras que tiene un espesor de al menos 12 mm y un volumen vacío inferior al 2%, en la que el material compuesto de poliuretano reforzado con fibras contiene de 30 a 60% en peso de fibras de vidrio de refuerzo incrustadas en una matriz de polímero de poliuretano que es un producto de reacción de una formulación formadora de poliuretano que omite el agua y otros agentes de expansión, cuya matriz de polímero de poliuretano tiene un peso molecular calculado entre reticulaciones de 430 a 2.500, en el que las fibras tienen longitudes de 12 a 150 mm y están orientadas aleatoriamente en la matriz de polímero de poliuretano y la matriz de polímero de poliuretano es un producto de reacción de una composición de isocianato que incluye MDI polimérico y tiene un peso equivalente de isocianato de 100 a 200 y una funcionalidad de isocianato promedio de 2,2 a 4,0 y una composición de poliol que contiene compuestos reactivos con isocianato con un peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de 125 a 300 y un promedio de 2,0 a 3,5 grupos reactivos con isocianato por molécula.
2. La placa de material compuesto según la reivindicación 1, que tiene un ancho de al menos 150 mm.
3. La placa de material compuesto según la reivindicación 2, en la que el material compuesto de poliuretano reforzado con fibras tiene un espesor de al menos 25 mm.
4. Un procedimiento para preparar una placa de material compuesto según cualquier reivindicación anterior, que comprende pulverizar fibras de vidrio humedecidas con una composición formadora de poliuretano en un molde o sobre una forma, cerrar el molde o aplicar presión a la forma y curar la composición formadora de poliuretano en el molde o en la forma, en la que las fibras de vidrio tienen longitudes de 12 a 150 mm y la composición formadora de poliuretano omite el agua y otros agentes de expansión y es una mezcla de (a) una composición de isocianato que incluye MDI polimérico y tiene un peso de isocianato equivalente de 100 a 200 y una funcionalidad isocianato promedio de 2,2 a 4,0, y (b) una composición de poliol que contiene compuestos reactivos con isocianato que tienen un peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de 125 a 300 y un promedio de 2,0 a 3,5 grupos reactivos con isocianato por molécula.
5. Un procedimiento para preparar una placa de material compuesto según la reivindicación 1, que comprende (A) introducir un material de refuerzo de fibra de vidrio en la cavidad de un molde, (B) introducir una composición formadora de poliuretano en el molde de manera que la composición formadora de poliuretano penetre entre las fibras del material de refuerzo de fibra de vidrio y (C) curar la composición formadora de poliuretano en presencia del material de refuerzo de fibra de vidrio en el molde, en el que la composición formadora de poliuretano omite agua y otros agentes de expansión y es una mezcla de (a) una composición de isocianato que incluye MDI polimérico y tiene un peso equivalente de isocianato de 100 a 200 y una funcionalidad de isocianato promedio de 2,2 a 4,0, y (b) una composición de poliol que contiene materiales reactivos con isocianato con un peso equivalente promedio por grupo reactivo con isocianato de 125 a 300 y de 2,0 a 3,5 grupos reactivos con isocianato por molécula.