(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 690 972**

(51) Int. CI.:

C08J 5/24 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2012 PCT/EP2012/070391**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057070**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2012 E 12773313 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2768891**

(54) Título: **Elemento constructivo de poliisocianurato reforzado con fibra y un procedimiento para su producción**

(30) Prioridad:

21.10.2011 EP 11186132

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LINDNER, STEFAN;
FRANKEN, KLAUS;
PASSMANN, DIRK y
NORDMANN, PETER

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Elemento constructivo de poliisocianurato reforzado con fibra y un procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a elementos constructivos de poliisocianurato reforzados con fibra, termoestables, que pueden obtenerse mediante impregnación de fibras con una mezcla de resina de reacción de poliisocianatos, polioles, catalizador de trimerización así como dado el caso aditivos, así como a un procedimiento para su producción.

El documento DE 10 2009 058 101 A1 describe el uso de estructuras de capas en aerogeneradores, en las que se usa poliuretano como plástico. La relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos reactivos frente a isocianato asciende preferentemente a entre 0,9 y 1,5. Los ejemplos se llevaron a cabo con una relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos reactivos frente a isocianato de aproximadamente 1,02. En el procedimiento es desventajoso que la viscosidad de la mezcla sea más alta y de esta manera pueda producirse con mayor dificultad la capa de fibra dotada de plástico.

El documento WO 2011/081622 A1 describe composiciones de poliuretano para estructuras compuestas. Las estructuras compuestas pueden usarse para palas de rotor de aerogeneradores. La relación de OH/NCO es al menos 1, es decir hay al menos tantos grupos OH como grupos NCO. En el procedimiento es desventajoso que la viscosidad sea relativamente alta y que el periodo de tiempo de procesamiento sea muy corto, lo que dificulta considerablemente el llenado de elementos constructivos grandes.

Los plásticos reforzados con fibra se usan como material de construcción dado que estos presentan una resistencia mecánica elevada unida con un bajo peso. A este respecto, el material de matriz se compone habitualmente de resinas epoxídicas, resinas de éster vinílico y resinas de poliéster insaturadas.

Los materiales compuestos de fibras pueden emplearse por ejemplo en la construcción aeronáutica, en la construcción de automóviles o en palas de rotor de aerogeneradores.

Pueden usarse los procedimientos conocidos para la producción de elementos constructivos de material compuesto de fibra, tales como por ejemplo laminación manual, moldeo por transferencia, procedimiento de inyección de resina (= *Resin Transfer Moulding*) o procedimiento de infusión asistido por vacío (por ejemplo VARTM (*Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding*)) o la tecnología de materiales preimpregnados. Se prefieren especialmente procedimientos de infusión asistidos por vacío, dado que con ellos pueden producirse elementos constructivos grandes.

Los procedimientos hasta el momento tienen no obstante la desventaja de que se tarda mucho tiempo hasta que la mezcla de resina activa está endurecida, lo que lleva a una baja productividad. Para aumentar la productividad es necesario reducir el tiempo de ciclo durante la producción. A este respecto es importante que la mezcla de resina de reacción sea muy fluida y siga siendo muy fluida durante mucho tiempo para impregnar las fibras rápidamente y por completo. Por otro lado, el tiempo de curado deberá ser lo más corto posible para reducir el tiempo de ciclo. De esta manera puede acortarse significativamente el tiempo de fabricación de elementos constructivos de material compuesto de fibra. Por motivos económicos es deseable una temperatura de endurecimiento baja, dado que con ello pueden ahorrarse costes energéticos. Al mismo tiempo, los elementos constructivos de material compuesto de fibra presentarán una alta estabilidad térmica, dado que los elementos constructivos de material compuesto de fibra pueden calentarse intensamente por ejemplo por la luz solar y a este respecto no deberían perder su estabilidad mecánica.

Por lo tanto era objetivo de la presente invención proporcionar un material de matriz que permita una impregnación y humectación adecuadas de las fibras y al mismo tiempo garantice un endurecimiento rápido y una estabilidad térmica adecuada.

Este objetivo pudo conseguirse sorprendentemente mediante elementos constructivos de material compuesto de fibra que pueden obtenerse a partir de capas de fibras y una mezcla de resina de reacción de poliisocianatos, polioles, catalizadores de trimerización así como dado el caso aditivos habituales, seleccionándose la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH de modo que se forma un plástico de poliisocianurato.

Los poliisocianuratos (PIR) se forman mediante la trimerización de grupos isocianato. El anillo de isocianurato es muy estable. La formación de estructuras de PIR se cataliza por bases fuertes, especialmente por acetatos de metal alcalino y formiatos de metal alcalino. La reacción es conocida para la producción de espumas rígidas de PIR. A este respecto, los isocianatos reaccionan al principio preferentemente con polioles para dar poliuretanos y en el curso posterior de la reacción, cuando la mayoría de grupos OH han reaccionado, se produce la formación de poliisocianurato. Sorprendentemente, la reacción pudo usarse también para la producción de placas de PIR reforzadas con fibras, compactas, ópticamente transparentes, con una estabilidad térmica adecuada.

Son objeto de la invención elementos constructivos de material compuesto de fibra que contienen una capa de fibra, que está impregnada con poliisocianurato, en los que el poliisocianurato puede obtenerse a partir de una mezcla de reacción que comprende

A) uno o varios poliisocianatos

B) uno o varios polioles y

C) uno o varios catalizadores de trimerización,

encontrándose la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH entre 1,6 y 6,0 y siendo el catalizador de trimerización una sal de una amina terciaria. Preferentemente, la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH se encuentra entre 1,8 y 4,0 y de manera especialmente preferente entre 2,1 y 3,5.

Los catalizadores de trimerización inician y aceleran la trimerización de grupos isocianato para dar grupos isocianurato.

Preferentemente, la mezcla de reacción no presenta ninguna resina epoxídica.

El elemento constructivo de material compuesto de acuerdo con la invención presenta preferentemente en uno de los dos lados de la capa de fibra que contiene poliisocianurato, una denominada capa de material espaciadora y dado el caso una segunda capa de fibra que contiene poliisocianurato adicional, que sigue a la capa espaciadora, que presenta preferentemente el mismo poliisocianurato que la capa de fibra mencionada en primer lugar.

Elementos constructivos de material compuesto de fibra preferidos presentan en el otro de los dos lados de la capa de fibra que contiene poliisocianurato mencionada en primer lugar una o varias capas protectoras y/o decorativas. En el caso de las capas protectoras se trata preferentemente de una o varias capas de gelcoat, preferentemente de resinas de poliuretano (PUR), epoxídicas, de poliéster insaturadas o de éster vinílico.

Un elemento constructivo de material compuesto de fibra preferido presenta en el lado de la capa de fibra que contiene poliisocianurato opuesto a la capa de gelcoat una denominada capa espaciadora, a la que le sigue una capa de fibra que contiene poliisocianurato adicional, que presenta preferentemente el mismo poliisocianurato que la capa de fibra mencionada en primer lugar. Por ejemplo, la capa espaciadora se compone de madera de balsa, espuma de PVC, espuma de PET o espuma de PUR. La capa espaciadora puede estar formada en toda la superficie o en parte de la superficie sobre la capa de fibra. Además, a lo largo de la superficie puede presentar un grosor diferente.

Se prefiere especialmente un elemento constructivo de material compuesto de fibra que presenta en la capa de fibra un poliisocianurato que del 60-90 % en peso, preferentemente el 65-85 % en peso de poliisocianatos (A), el 10-40 % en peso, preferentemente el 15-35 % en peso de polioles (B), el 0,01-2 % en peso, preferentemente el 0,1-1 % en peso de catalizadores de trimerización (C), dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes el 100 % en peso.

El porcentaje de fibra en la pieza de material compuesto de fibra asciende preferentemente a más del 50 % en peso, de manera especialmente preferente más del 65 % en peso, con respecto al peso total del elemento constructivo de material compuesto de fibra. El porcentaje de fibra puede determinarse posteriormente en el caso de las fibras de vidrio por ejemplo mediante incineración y controlarse la pesada.

El elemento constructivo de material compuesto de fibra, preferentemente el elemento constructivo de material compuesto de fibra de vidrio, es ópticamente transparente para que el elemento constructivo pueda examinarse visualmente para detectar fallos (por ejemplo inclusiones de aire). Preferentemente, la pieza de material compuesto de fibra de vidrio presenta una transparencia óptica de acuerdo con la norma ISO 13468-2 superior al 20 %, de manera especialmente preferente superior al 60 %, de manera muy especialmente preferente superior al 80 %.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de los elementos constructivos de material compuesto de fibra de acuerdo con la invención, en el que

a) se prepara una mezcla que contiene

A) uno o varios poliisocianatos
B) uno o varios polioles y
C) uno o varios catalizadores de trimerización

encontrándose la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH entre 1,6 y 6,0 y siendo el catalizador de trimerización una sal de una amina terciaria.
b) se dispone un material de fibra en una mitad de herramienta,
c) la mezcla preparada en a) se introduce en el material de fibra de b) para la producción de un material de fibra impregnado,
d) el material de fibra impregnado endurece a una temperatura de 20 a 120 °C, preferentemente de 70 a 100 °C.

Preferentemente, la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH se encuentra entre 1,8 y 4,0 y de manera especialmente preferente entre 2,1 y 3,5.

Preferentemente, la mezcla preparada en a) no presenta ninguna resina epoxídica.

Preferentemente, la mitad de herramienta se dota de un antiadherente antes de que se introduzca el material de fibra. Pueden generarse capas protectoras o decorativas adicionales antes de la incorporación del material de fibra en la mitad de herramienta, tal como por ejemplo una o varias capas de gelcoat.

En una forma de realización preferida, sobre el material de fibra, que se encuentra ya en la mitad de herramienta, se aplica una denominada capa espaciadora y sobre ella una capa de material de fibra adicional, de por ejemplo esteras de fibras, tejido de fibras o estructura de fibras. A continuación se vierte la mezcla de poliisocianurato en las capas. La capa espaciadora se compone por ejemplo de madera de balsa, espuma de poli(cloruro de vinilo)(PVC), espuma de poli(tereftalato de etileno)(PET) o espuma de poliuretano(PUR).

Preferentemente, después de depositar el material de fibra en la mitad de herramienta se coloca una lámina sobre el material de fibra, se genera vacío entre la lámina y la mitad de herramienta y a través de la lámina se introduce la mezcla de reacción (*Vacuum Assisted Resin Transfer Molding* (VARTM)). Mediante este procedimiento pueden producirse también elementos constructivos grandes tales como palas de rotor de aerogeneradores. En caso necesario, entre la lámina y el material de fibra pueden introducirse aún los denominados agentes auxiliares de flujo (por ejemplo en forma de esteras estables a la presión, pero permeables a resinas), que pueden retirarse de nuevo después del endurecimiento.

En el procedimiento de RTM asimismo preferido (*Resin Transfer Molding*), en lugar de la lámina sólida a vacío con una contrapieza de herramienta se cierra el molde y la mezcla de resina se añade al molde dado el caso bajo presión.

Las mezclas de resina de reacción empleadas de acuerdo con la invención tienen bajas viscosidades, largos tiempos de procesamiento y presentan cortos tiempos de endurecimiento con bajas temperaturas de endurecimiento y permiten así la fabricación rápida de elementos constructivos de material compuesto de fibra.

Otra ventaja de las mezclas de resina de reacción empleadas de acuerdo con la invención es el comportamiento de procesamiento mejorado. Las mezclas de resina de reacción pueden producirse y procesarse a bajas temperaturas. Esto lleva a un endurecimiento lento de los componentes. Los componentes de las mezclas de resina de reacción pueden mezclarse a de 20 a 50 °C, preferentemente a de 30 a 40 °C, y aplicarse sobre el material de fibra.

Para garantizar una impregnación adecuada de las fibras, la mezcla de resina de reacción será preferentemente muy fluida durante el llenado y seguirá siendo muy fluida durante el mayor tiempo posible. Esto es especialmente necesario en el caso de elementos constructivos grandes, dado que en este caso el tiempo de llenado es muy largo (por ejemplo hasta una hora). Preferentemente, la viscosidad de la mezcla de resina de reacción de acuerdo con la invención a 25 °C directamente después del mezclado se encuentra entre 10 y 300 mPas, preferentemente entre 20 y 80 mPas, de manera especialmente preferente entre 30 y 50 mPas. Preferentemente, la viscosidad de la mezcla de resina de reacción de acuerdo con la invención a una temperatura constante de 25 °C 30 minutos después del mezclado de los componentes es inferior a 1000 mPas, de manera especialmente preferente inferior a 500 mPas. La viscosidad se determinó 30 minutos después del mezclado de los componentes a una temperatura constante de 25 °C con un viscosímetro de rotación a una velocidad de cizalladura de 60 1/s.

La mezcla de reacción empleada de acuerdo con la invención puede procesarse en máquinas de colada con mezcladoras estáticas o con mezcladoras dinámicas, dado que solo se necesita un tiempo de mezclado corto. Esto es de una gran ventaja en la producción de los elementos constructivos de material compuesto de fibra de acuerdo con la invención, dado que la mezcla de resina reactiva tiene que ser lo más fluida posible para una impregnación.

Como componente de poliisocianato A) se emplean los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y en particular aromáticos habituales. Ejemplos de tales poliisocianatos adecuados son 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de cualquier contenido isomérico, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (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). Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente, pueden emplearse proporcionalmente 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 polifenilenpolimetilenpoliisocianato (pMDI). Las mezclas de difenilmetandiisocianato y polifenilenpolimetilenpoliisocianato (pMDI) tienen un contenido monomérico preferido de entre el 60 y el 100 % en peso, preferentemente entre el 70 y el 95 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 80 y el 90 % en peso. El contenido en NCO del poliisocianato usado se encontrará preferentemente por encima del 25 % en peso, preferentemente por encima del 30 % en peso, de manera especialmente preferente por encima del 32 % en peso. El contenido en NCO puede determinarse según la norma DIN 53185. La viscosidad del isocianato será preferentemente ≤ 150 mPas (a 25 °C), preferentemente ≤ 50 mPas (a 25 °C) y de manera especialmente preferente de ≤ 30 mPas (a 25 °C).

El índice de OH del componente B) indica en el caso de un poliol añadido individualmente su índice de OH. En el caso de mezclas se indica el índice de OH promedio en número. Este valor puede determinarse por medio de la norma DIN 53240-2. La formulación de poliol contiene preferentemente como polioles aquellos que presentan un índice de OH promedio en número de 100 a 1000 mg de KOH/g, preferentemente de 300 a 600 mg de KOH/g y de manera especialmente preferente de 350 a 500 mg de KOH/g. La viscosidad de los polioles es preferentemente ≤ 800 mPas (a 25 °C). Preferentemente, los polioles tienen al menos el 60 % grupos OH secundarios, preferentemente al menos el 80 % de grupos OH secundarios y de manera especialmente preferente al menos el 90 % de grupos OH secundarios. Se prefieren especialmente polieterpolioles a base de óxido de propileno. Preferentemente, los polioles empleados tienen una funcionalidad media de 2,0 a 5,0, de manera especialmente preferente de 2,5 a 3,5.

De acuerdo con la invención pueden emplearse polieterpolioles, poliesterpolioles o policarbonatopolioles, se prefieren los polieterpolioles. Polieterpolioles que pueden usarse de acuerdo con la invención son por ejemplo poliéteres de politetrametilenglicol, tal como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica. Asimismo, polieterpolioles adecuados son productos de adición productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxidos de butileno en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Moléculas iniciadoras adecuadas son por ejemplo agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluendiamina, trietanolamina, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol así como ésteres de bajo peso molecular, que presentan grupos hidroxilo de polioles de este tipo con ácidos dicarboxílicos o aceites que presentan grupos hidroxilo. Se prefiere glicerol como iniciador. La viscosidad de los polioles es preferentemente ≤ 800 mPas (a 25 °C). Preferentemente, los polioles tienen al menos el 60 % de grupos OH secundarios, preferentemente al menos el 80 % de grupos OH secundarios y de manera especialmente preferente el 90 % de grupos OH secundarios. Se prefieren especialmente polieterpolioles a base de óxido de propileno.

Los polioles B) pueden contener también fibras, materiales de relleno y polímeros.

Como catalizadores de trimerización se emplean sales de aminas terciarias. Estos catalizadores de trimerización latentes-reactivos pueden obtenerse por ejemplo mediante bloqueo químico de una amina catalíticamente activa. El bloqueo químico puede tener lugar mediante protonación de una amina terciaria con un ácido tal como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido etilhexanoico o ácido oleico o de un fenol. Como amina pueden usarse trialquilaminas y aminas heterocíclicas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, dibutilciclohexilamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, dietiletanolamina, etildietanolamina, dimetilisopropanolamina, triisopropanolamina, trietilendiamina, tetrametil-1,3-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina-1,6, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetoxi)-metano, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-dimetil-N',N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina, tetrametilguanidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,4-dimetilpiperidina, 1,2,4-trimetilpiperidina, N-(2-dimetilaminoetil)-morfolina, 1-metil-4-(2-dimetilamino)-piperidina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, y 1,5-diazabiciclo[4.3.0]-5-nonano. Se prefiere especialmente 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno.

Catalizadores de trimerización especialmente preferidos son aminas seleccionadas del grupo que consiste en trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, dibutilciclohexilamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, dietiletanolamina, etildietanolamina, dimetilisopropanolamina, triisopropanolamina, trietilendiamina, tetrametil-1,3-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamin-1,6, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetoxi)-metano, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-dimetil-N',N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina, tetrametilguanidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,4-dimetilpiperidina, 1,2,4-trimetilpiperidina, N-(2-dimetilaminoetil)-morfolina, 1-metil-4-(2-dimetilamino)-piperidina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, y 1,5-diazabiciclo[4.3.0]-5-nonano, que se encuentran en cada caso como sal de fenolato, sal de hexoato de etilo, sal de oleato, sal de acetato o sal de formiato.

Ejemplos de catalizadores de trimerización latentes-reactivos comercialmente disponibles son Polycat® SA1/10 (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado con fenol (=DBU)), Polycat® SA 102/10, DABCO® 8154 (trietilendiamina bloqueada con ácido fórmico) o DABCO® WT.

Se prefiere especialmente como catalizador de trimerización 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, que se encuentra como sal de fenolato, sal de etilhexoato, sal de oleato, sal de acetato o sal de formiato.

Sorprendentemente se descubrió que estos catalizadores de poliuretano (PUR) latentes-reactivos catalizan también la formación de poliisocianuratos (PIR) a temperatura elevada. Esto permite la producción de elementos constructivos de material compuesto de fibra grandes, dado que a la temperatura de llenado no se produce aún la formación de poliisocianurato y los moldes cargados con fibras pueden impregnarse rápidamente debido a la baja viscosidad y solo con un atemperado posterior tiene lugar el endurecimiento.

Otro objeto de la invención son elementos constructivos de material compuesto de fibra que contienen una capa de fibras que está impregnada con poliisocianurato, en los que el poliisocianurato puede obtenerse a partir de una mezcla de reacción que comprende

A) uno o varios poliisocianatos

B) uno o varios polioles y

C) uno o varios catalizadores de trimerización,

encontrándose la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH entre 1,6 y 6,0.

Dado el caso pueden añadirse aditivos D). En este caso se trata por ejemplo de aireadores, antiespumantes, materiales de relleno, agentes protectores contra la llama y sustancias de refuerzo. En caso necesario pueden usarse otros aditivos y sustancias añadidas conocidos.

Para mejorar la resistencia al fuego, a las preparaciones espumables pueden añadirse además agentes protectores contra la llama, por ejemplo compuestos que contienen fósforo, principalmente fosfatos y fosfonatos, así como también poliésteres halogenados y polioles o cloroparafinas. Asimismo pueden añadirse también agentes protectores contra la llama no volátiles tales como melamina o grafito expansible (grafito expandido), que se dilata intensamente bajo la acción de la llama y a este respecto sella la superficie frente al efecto de calor adicional.

Como material de fibra pueden emplearse fibras encoladas o no encoladas, por ejemplo fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de acero o de hierro, fibras naturales, fibras de aramida, fibras de polietileno o fibras de basalto. Se prefieren especialmente las fibras de vidrio. Las fibras pueden usarse como fibras cortas con una longitud de 0,4 a 50 mm. Se prefieren elementos constructivos de material compuesto reforzados con fibras sin fin mediante el uso de fibras continuas. Las fibras en la capa de fibras pueden estar dispuestas de manera unidireccional, desordenada o de manera entretejida. En elementos constructivos con una capa de fibras de varias capas existe la posibilidad de la orientación de las fibras de capa a capa. En este sentido pueden producirse capas de fibras unidireccionales, capas de material compuesto cruzadas o capas de fibras multidireccionales, recubriéndose una sobre otra las capas unidireccionales o entretejidas. De manera especialmente preferente se emplean productos semiacabados de fibras como material de fibra, tales como por ejemplo tejido, estructura, redes, esteras, velos, géneros de mallas y de puntos o productos semiacabados de fibras 3D.

El poliisocianurato obtenido tiene preferentemente una conversión de PIR superior al 20 %, preferentemente superior al 40 % y de manera especialmente preferente superior al 60 %. La conversión de PIR es el porcentaje de grupos isocianato que ha reaccionado para dar PIR. Este puede detectarse mediante espectroscopía infrarroja.

El poliisocianurato obtenido tiene preferentemente una resistencia en el ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527 superior a 70 MPa, preferentemente superior a 80 MPa, para resistir las altas solicitaciones mecánicas en elementos constructivos tales como por ejemplo una pala de rotor.

El poliisocianurato obtenido tiene preferentemente un módulo E en el ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527 superior a 2700 MPa, preferentemente superior a 2900 MPa, para resistir las altas solicitaciones mecánicas en elementos constructivos tales como por ejemplo una pala de rotor.

El poliisocianurato obtenido tiene preferentemente una resistencia a resistencia a la deformación por calor (HDT) según la norma DIN EN ISO 75 - 1/75 2004, método A con una tensión de flexión de 1,8 N/mm^2 superior a 70 °C, preferentemente superior a 75 °C y de manera especialmente preferente superior a 80 °C para resistir las altas cargas de temperatura en elementos constructivos.

Los elementos constructivos de material compuesto de fibra de acuerdo con la invención pueden usarse para la producción de palas de rotor de aerogeneradores, para la producción de elementos constructivos de carrocería de automóviles o en la construcción aeronáutica, en elementos constructivos de la construcción de edificios o de carreteras (por ejemplo bocas del alcantarillado) y otras estructuras sometidas a altas cargas.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Para determinar las propiedades de matriz se produjeron y compararon cuerpos moldeados (placas) de distintos sistemas de poliisocianurato y poliuretano. Las mezclas de poliol, que contienen el catalizador de trimerización, se desgasificaron a una presión de 1 mbar durante 60 minutos y después se mezclaron con el isocianato. Esta mezcla se desgasificó durante aproximadamente 5 minutos a una presión de 1 mbar y después se vertió en moldes de placa. Las placas se colaron a temperatura ambiente y se atemperaron durante la noche en una estufa de secado calentada a 80 °C. El grosor de las placas era de 4 mm. Se obtuvieron placas ópticamente transparentes. Los datos de cantidades y propiedades se desprenden de la Tabla.

A partir de las placas se produjeron probetas para un ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527 y se determinó el módulo de E y la resistencia.

La resistencia a la deformación por calor (*Heat Deflection Temperature* - HDT) se determinó según la norma DIN EN ISO 75 1/75 2004 - método A con una tensión de flexión de 1,8 N/mm^2 y una velocidad de calentamiento de 120 K/h.

Con la composición del Ejemplo 1 a 4 se produjeron materiales de poliisocianurato reforzados con fibras de vidrio, ópticamente transparentes, mediante el procedimiento de infusión de vacío con un contenido en fibras de vidrio superior al 60 % en peso. Para ello se colocaron sobre una herramienta cuatro capas de una estructura de vidrio UD con un peso por unidad de superficie de vidrio de 1040 g/m^2 por capa, se sellaron con una lámina de vacío y se evacuaron. Entonces se aspiró la composición del Ejemplo 1 a 4, que se desgasificó previamente durante aproximadamente 5 minutos. Después de haberse llenado el molde, se atemperó durante la noche el elemento constructivo a 80 °C.

La viscosidad se determinó 30 minutos después del mezclado de los componentes a una temperatura constante de 25 °C con un viscosímetro de rotación a una velocidad de cizalladura de 60 1/s.

Compuestos de partida:

Polyol1: poli(óxido de propileno)poliol iniciado con glicerol con una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 400 mg de KOH/g y una viscosidad de 375 mPas (a 25 °C).

Polyol2: poli(óxido de propileno)poliol iniciado con glicerol con una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 450 mg de KOH/g y una viscosidad de 420 mPas (a 25 °C).

Polycat® SA 1/10: producto de la empresa Air Products. Sal de fenol de 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno en dipropilenglicol. El índice de OH ascendió a 83 mg de KOH/g.

Isocyanat1: mezcla de difenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de funcionalidad superior con un contenido en NCO del 32,5 % en peso; viscosidad a 25 °C: 20 mPas. La mezcla contiene aproximadamente el 51 % en peso de difenilmetan-4,4'-diisocianato, el 30 % en peso de difenilmetan-2,4'-diisocianato, el 6 % en peso de difenilmetan-2,2'-diisocianato y el 13 % en peso de homólogos de funcionalidad superior de MDI.

Isocyanat2: mezcla de difenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de funcionalidad superior con un contenido en NCO del 32,6 % en peso; viscosidad a 25 °C: 20 mPas. La mezcla contiene aproximadamente el 60 % en peso de difenilmetan-4,4'-diisocianato, el 22 % en peso de difenilmetan-2,4'-diisocianato, el 3 % en peso de difenilmetan-2,2'-diisocianato y el 15 % en peso de homólogos de funcionalidad superior de MDI.

Todos los datos de cantidades en la siguiente Tabla están en porcentajes en peso.

Tabla:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Polyol1	100	118	130	98	200	-
Polyol2	-	-	-	-	-	200
Polycat SA1/10	2	2	2	2	-	-
Isocyanat1	300	280	268	-	-	-
Isocyanat2	-	-	-	300	202	227
Relación molar de NCO/OH	3,2	2,6	2,2	3,3	1,1	1,1
Viscosidad directamente después del mezclado a 25 °C [mPas]	34	45	49	49	112	122
Viscosidad 30 min después del mezclado a 25 °C [mPas]	173	352	461	625	504	716

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Ensayo de tracción: Módulo E [MPa]	2966	2773	2819	2981	2936	3038
Ensayo de tracción: resistencia [MPa]	80,9	83,7	83,5	79,7	72,9	80,3
HDT [°C]	78	89	81	77	66	73

Los Ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 4 dan como resultado piezas moldeadas compactas y ópticamente transparentes, que reúnen muy buenas propiedades mecánicas tales como un módulo E superior a 2700 MPa, una resistencia superior a 75 MPa y un valor de HDT superior a 75 °C. Para la producción de elementos constructivos reforzados con fibras es necesaria principalmente una viscosidad muy baja, dado que con ello pueden llenarse los moldes de manera claramente más rápida y uniforme. Esto permite tiempos de ciclo más cortos que los moldes tienen que ocuparse solo durante menos tiempo. El catalizador de trimerización latente-reactivo usado lleva a un endurecimiento muy rápido a 80 °C.

Los ejemplos comparativos 5 y 6 se produjeron con una relación molar NCO/OH de 1,1. Dado que la reacción con catalizador de trimerización era ya demasiado rápida, se trabajó en este caso sin catalizador de trimerización. Con catalizador de trimerización, la viscosidad 30 minutos después del mezclado a 25 °C es de 3320 mPas (0,5 partes en peso de Polycat SA1/10 sobre 100 partes de poliol + isocianato) para el ejemplo comparativo 5 y de 5980 mPas (0,5 partes en peso sobre 100 partes de Poliol e isocianato) para el ejemplo comparativo 6. Los catalizadores de trimerización latentes-reactivos, si bien actúan principalmente a temperaturas elevadas y llevan de este modo a un endurecimiento rápido de la muestra con el proceso de atemperado posterior, en cambio catalizan también ya a 25 °C la reacción de poliuretano en pequeña medida. Este efecto es en cambio claramente menor en los Ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 4, dado que la reticulación posterior tiene lugar mediante la reacción de poliisocianurato. Aunque en el ejemplo comparativo 5 y 6 se trabajó sin catalizador de trimerización, el aumento de viscosidad después de 30 minutos es relativamente alto y principalmente la viscosidad inicial es claramente mayor que en los Ejemplos 1 a 4. Dado que el proceso de llenado dura más tiempo, el tiempo de ciclo aumenta claramente y el molde individual se usa durante más tiempo, lo que lleva a costes claramente más altos. Además, es más difícil la humectación de las fibras en el caso de una viscosidad más alta.

En el ejemplo comparativo 6 se elevó el índice de OH del poliol para aumentar adicionalmente los parámetros mecánicos del sistema de PUR. Esto tiene lugar en cambio a costa de una viscosidad elevada y un aumento de viscosidad elevado.

Los parámetros mecánicos muy buenos y un HDT superior al 75 °C en combinación con una viscosidad inicial muy baja inferior a 50 mPas, lo que lleva a una productividad alta en la producción de elementos constructivos reforzados con fibras grandes, se consiguió solamente con los Ejemplos de acuerdo con la invención.

Para la determinación de la resistencia a la llama se determinó la propagación de la llama vertical con una ignición del borde inferior con un ensayo de micromechero siguiendo la norma DIN 53438-2. En el Ejemplo 1 se produjo la autoextinción 5 segundos después de la retirada de la llama y la altura de la llama era como máximo de 70 mm. En contraposición a esto, en el ejemplo comparativo 6 no se mostró autoextinción y la altura de la llama era superior a 150 mm, por lo que no se superó la prueba.

La resistencia a la llama se mejoró claramente mediante la formación de poliisocianuratos. La resistencia a la llama es una propiedad decisiva en muchos elementos constructivos de material compuesto de fibra, dado que aumenta la seguridad de la aplicación final (por ejemplo de una pala de rotor, de una pieza de carrocería).

REIVINDICACIONES

1. Elementos constructivos de material compuesto de fibra que contienen una capa de fibra que presenta poliisocianurato, en los que el poliisocianurato puede obtenerse a partir de una mezcla de reacción que comprende

A) uno o varios poliisocianatos
B) uno o varios polioles y
C) uno o varios catalizadores de trimerización,

encontrándose la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH entre 1,6 y 6,0 y siendo el catalizador de trimerización una sal de una amina terciaria.

2. Elemento constructivo de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que como catalizador C) se emplea un catalizador de trimerización latente-reactivo.

3. Pieza de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la amina terciaria se selecciona del grupo que consiste en trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, dibutilciclohexilamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, dietiletanolamina, etildietanolamina, dimetilisopropanolamina, triisopropanolamina, trietilendiamina, tetrametil-1,3-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina-1,6, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetoxi)-metano, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-dimetil-N',N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina, tetrametilguanidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,4-dimetilpiperidina, 1,2,4-trimetilpiperidina, N-(2-dimetilaminoetil)-morfolina, 1-metil-4-(2-dimetilamino)-piperidina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, y 1,5-diazabiciclo[4.3.0]-5-nonano.

4. Pieza de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal se selecciona del grupo que consiste en fenolatos, hexoatos de etilo, oleatos, acetatos y formiatos.

5. Elemento constructivo de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en un lado de la capa de fibra que contiene poliisocianurato están presentes una o varias capas de gelcoat.

6. Elemento constructivo de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 5, en el que en el lado de la capa de fibra que contiene poliisocianurato opuesto a la capa de gelcoat está presente una capa espaciadora, a la que le sigue una capa de fibra que contiene poliisocianurato adicional.

7. Elemento constructivo de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en un lado de la capa de fibra que contiene poliisocianurato está presente una capa espaciadora, a la que le sigue una capa de fibra que contiene poliisocianurato adicional.

8. Procedimiento para la producción de los elementos constructivos de material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

a) se prepara una mezcla que contiene

A) uno o varios poliisocianatos
B) uno o varios polioles y
C) uno o varios catalizadores de trimerización,

encontrándose la relación de número de grupos isocianato con respecto a número de grupos OH entre 1,6 y 6,0,
b) se dispone un material de fibra en una mitad de herramienta,
c) la mezcla preparada en a) se introduce en el material de fibra de b) para la producción de un material de fibra impregnado,
d) el material de fibra impregnado endurece a una temperatura de 20 a 120 °C, preferentemente de 70 a 100 °C.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que antes de la etapa b)

b') se introducen una o varias capas de gelcoat en la mitad de herramienta.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que después de la etapa b) o b') y antes de la etapa c) se introducen en la mitad de herramienta una capa de material espaciadora y después una capa de material de fibra.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa c) se lleva a cabo en el procedimiento de infusión de vacío.

12. Uso de los elementos constructivos de material compuesto de fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de palas de rotor de aerogeneradores, para la producción de elementos constructivos de carrocería de automóviles o en la construcción aeronáutica, en elementos constructivos de la construcción de edificios o de carreteras (por ejemplo bocas del alcantarillado) y otras estructuras sometidas a altas cargas.