

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 200**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
B29C 70/48 (2006.01)
B29K 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2016 PCT/EP2016/064361**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207191**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2016 E 16731145 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3313910**

54 Título: **Sistemas de poliuretano para estructuras de capas en aerogeneradores**

30 Prioridad:

24.06.2015 EP 15173578

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SCHORNSTEIN, MARCEL;
HOFFMANN, ANDREAS;
WEGENER, DIRK;
RASSELNBERG, HARALD y
BOMHOLT, NIELS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 732 200 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

Sistemas de poliuretano para estructuras de capas en aerogeneradores

La invención se refiere a un nuevo sistema de poliuretano que puede utilizarse ventajosamente para la producción de elementos constructivos grandes hechos de materiales compuestos de fibra, al uso de este sistema de poliuretano para la producción de elementos constructivos reforzados con fibras, así como a los elementos constructivos reforzados con fibras producidos con el nuevo sistema de poliuretano.

Los elementos constructivos grandes hechos de materiales compuestos de fibra (elementos constructivos reforzados con fibras) son necesarios, por ejemplo, en la industria eólica. La energía de fuerza del viento gana cada vez más importancia, de modo que los aerogeneradores, en particular, las palas de rotor y su producción se investigan y desarrollan de manera intensiva. A este respecto, se dedica atención a la calidad de las palas de rotor producidas y a una producción rentable. Las palas de rotor conocidas hasta el momento para aerogeneradores se componen de plásticos reforzados con fibras a base de resinas como material de matriz, tales como, por ejemplo, resinas de poliéster (UP), resinas de éster vinílico (VE), resinas epoxídicas (EP). La producción de las palas tiene lugar principalmente de modo que en cada caso una mitad inferior y una mitad superior del ala se producen en una sola pieza. Estas dos mitades se colocan a continuación una sobre otra y se pegan. Para reforzara, se pegan conjuntamente puntales o correas.

En la producción de las mitades de ala se producen en primer lugar materiales compuestos de fibra, que tienen que curarse. Este proceso de curado consume mucho tiempo y es desventajoso para una fabricación global rápida. Las palas del rotor para aerogeneradores a partir de las resinas mencionadas anteriormente se producen habitualmente mediante laminación manual, laminación manual con el apoyo de la tecnología de preimpregnados, mediante procedimientos de bobinado o el procedimiento de infusión asistida por vacío. En la laminación manual, en primer lugar se prepara un molde aplicándose un agente de desmoldeo y dado el caso un gelcoat sobre la superficie de molde. A continuación, se colocan en el molde una tras otras telas de vidrio con orientación unidireccional o biaxial. Después se aplica la resina en la tela y se presiona manualmente rodando en la malla. Esta etapa puede repetirse con la frecuencia correspondiente. Adicionalmente, pueden incorporarse correas como material de refuerzo y otras piezas, tales como, por ejemplo, equipos de protección contra rayos. Sobre esta primera capa reforzada con fibra de vidrio se aplica la denominada capa espaciadora, por regla general de madera de balsa, espuma de poli(cloruro de vinilo) (PVC) o espuma de poliuretano (PUR), y una segunda capa reforzada con fibra de vidrio de manera análoga a la primera. Si bien este procedimiento tiene la ventaja de que la inversión en máquinas es baja y la detección de fallos y la posibilidad de corrección son sencillas, sin embargo, la fabricación es demasiado costosa, por lo que los costes del procedimiento son muy altos y los largos tiempos de fabricación llevan a más errores y a un alto esfuerzo para garantizar la calidad.

El procedimiento de laminación manual con el apoyo de la tecnología de preimpregnados tiene lugar de manera similar al sencillo procedimiento de laminación manual. En este sentido, sin embargo, los denominados preimpregnados (esteras de vidrio prefabricadas impregnadas con resina) se producen fuera del molde y luego se colocan en el molde de pala de rotor. Si bien la automatización parcial para la fabricación de preimpregnados, que se lleva a cabo en comparación con la laminación manual sencilla, lleva a una constancia de calidad mejorada en la fabricación de rotores, sin embargo, la protección de los trabajadores frente a los compuestos volátiles contenidos en las mezclas de resina líquidas requiere un esfuerzo nada irrelevante.

En el procedimiento de inyección de resina (también como "Resin Transfer Molding" (moldeo por transferencia de resina) (RTM) o "Moldeo por transferencia de resina asistido por vacío" (VA RTM) o "Proceso SCRIMP" (Seemann Composites Resin Infusion Molding Process (proceso de moldeo por infusión de resina de materiales compuestos de Seemann)) los moldes se preparan aplicando un agente de desmoldeo y eventualmente un gelcoat. A continuación, las esteras de fibra secas se colocan en el molde según un plan de fabricación preciso. La primera capa colocada producirá más tarde la capa colocada hacia fuera de la pala de rotor. A continuación se colocan opcionalmente los materiales espaciadores, sobre los que se colocan de nuevo esteras de fibra, que entonces forman la capa interior de la mitad de rotor terminado/semimonocoque fabricado. Con una lámina resistente al vacío se cierra entonces todo el molde herméticamente. Del molde así preparado, se extrae el aire de las esteras de fibra y los materiales espaciadores, antes de inyectarse la resina en el molde (espacio entre película y molde) en un punto o en distintos puntos. Este procedimiento tiene, como también los dos mencionados anteriormente, la desventaja de que el tiempo de curado necesario hasta el desmoldeo del elemento constructivo con materiales convencionales (resinas de UP, VE y EP) de hasta 12 horas es muy largo y la productividad de las plantas es por ello muy limitada.

Para la producción de piezas moldeadas grandes, tal como se utilizan para las palas de rotor, se trabaja preferentemente con procedimientos de infusión asistidos por vacío. Además, las resinas que se emplean tienen que tener una larga vida útil en abierto así como una baja viscosidad y, a pesar de ello, curar rápidamente en un punto deseado.

Los desarrollos más recientes están ya dirigidos a los sistemas de poliuretano que prometen al usuario industrial tiempos de ciclo más rápidos a través de un curado más rápido así como temperaturas de curado más bajas.

En el sentido de esta solicitud, la expresión "sistema de poliuretano" se usa para una mezcla que contiene componentes reactivos que pueden polimerizar con la formación de grupos uretano, o también para aquellas mezclas en las que están presentes uno junto a otro componentes reactivos y poliuretanos ya construidos parcialmente (es decir, la mezcla de reacción de poliuretano).

- 5 El término "resina" o la expresión "resina de poliuretano" se usa en esta solicitud para el sistema de poliuretano reaccionado.

10 El documento WO 2011/069975 A2 describe el uso de una estructura de capas en la producción de palas de rotor para aerogeneradores, en donde la estructura de la capa contiene, entre otros, una capa de fibras dotada de poliuretano. Se divulga que en formas de realización especialmente preferidas para la producción del poliuretano, se emplean polioles con un índice de OH de 350 a 500 mg de KOH/g, polioles con un 90% de grupos OH secundarios así como polieterpolioles a base de óxido de propileno. Como mezcla de poliisocianato, se usarán en particular mezclas de difenilmetandiisocianatos y polifenileno-polimetileno-poliisocianatos, presentando en las formas de realización mencionadas el MDI utilizado un contenido en 2,2'-difenilmetandiisocianato y 2,4'-difenilmetandiisocianato de, conjuntamente, al menos el 3% en peso, preferentemente al menos el 20 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 40% 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 31,4% en peso. No se describe una funcionalidad preferida de los polioles o el tipo de moléculas iniciadoras para la producción de polioliol (en adelante también denominados "iniciadores").

15 Los polioles utilizados en los ejemplos del documento WO 2011/069975 A2 presentan una funcionalidad nominal de 3,0.

20 La expresión "funcionalidad nominal" se usa en esta solicitud para indicar la funcionalidad promedio (número de átomos de hidrógeno activos por molécula) de un polioliol o de una mezcla de polioliol, suponiendo que esta es idéntica a la funcionalidad promedio (número de átomos de hidrógeno activos por molécula) del iniciador o de los iniciadores que se utilizan en su producción.

25 El documento WO 2012/134878 A2 describe un sistema de poliuretano para producir elementos constructivos de material compuesto reforzados. El sistema presentará una viscosidad a 25 °C de menos de 600 mPa*s durante al menos 30 minutos, un tiempo de gelificación a temperatura ambiente superior a 80 minutos y un contenido en agua inferior al 0,06%, con respecto al sistema global, y se usa para producir materiales compuestos con el procedimiento de infusión a vacío.

30 Los sistemas de poliuretano usados en los ejemplos contienen formulaciones de polioliol con una funcionalidad nominal $f = 2,75-2,80$ y contienen un porcentaje de la suma de 2,2'-difenilmetandiisocianato (2,2'-MDI) y 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI) en la mezcla de poliisocianato, que se encuentra entre el 1 y el 19% en peso. Las formulaciones presentarán una viscosidad inicial de 250 mPa*s - 300 mPa*s (véase el documento WO 2012/134878 A2, reivindicación 3). El ejemplo 2 presenta una viscosidad de 360 mPa*s después de 40 minutos (véase el documento WO 2012/134878 A2, Tabla 3). Las formulaciones, por lo tanto, no cumplen con los requisitos que se plantean en un sistema de este tipo, por ejemplo, para la producción de palas de rotor y elementos constructivos estructurales de la industria de la energía eólica. La tela de fibra utilizada con un peso por unidad de área de, en parte, $> 800 \text{ g/m}^2$ se puede infundir con la solución descrita solo de manera deficiente y muy lenta mediante la infusión a vacío. Dado que ya después de 30 minutos existe una viscosidad de 300 mPa*s, apenas es posible el procesamiento o la infusión de la resina en este momento, por lo que la productividad de las plantas está muy limitada por los altos tiempos de llenado. En particular, la necesidad del empleo de un aditivo de flujo indica el problema de la escasa fluidez.

35 El documento WO 2013/057070 A2 divulga una capa de fibra que presenta poliisocianurato que puede obtenerse a partir de un sistema de poliisocianato y polioliol con un índice de isocianato de 160-600 y catalizadores de trimerización. Además, se describe el uso de los elementos constructivos de material compuesto de fibra producidos a partir de los mismos, entre otros, para la producción de palas de rotor de aerogeneradores. Una desventaja de esta solución es que en la resina de poliisocianurato permanece un alto porcentaje de isocianato libre ("NCO residual"), que incluso después del curado junto con la humedad puede reaccionar de manera no controlada con formación de CO_2 y puede poner en marcha inicia procesos de envejecimiento indeseados adicionales.

40 El documento EP 0 128 691 A2 divulga la producción de un elastómero de poliuretano moldeado por inyección a partir de metileno-bis(fenilisocianatos) (MDI) que contienen más del 10% del isómero 2,4', un poliéter que contiene hidrógenos activos y un extensor de cadena terminado en amina, procediendo más del 50% de los hidrógenos activos del poliéter de grupos amino primarios o secundarios. La fluidez larga necesaria no puede conseguirse con ello.

45 Tal como se explica en detalle anteriormente, el estado de la técnica no divulga aún ningún sistema de poliuretano que es adecuado sin limitaciones para la producción de elementos constructivos grandes reforzados con fibras. Los sistemas conocidos hasta el momento, o bien no presentan la fluidez requerida o bien no cumplen con los requisitos mecánicos planteados a los elementos constructivos.

50 A partir de estado de la técnica descrito anteriormente, el objetivo es proporcionar un sistema de poliuretano para la producción de elementos constructivos grandes reforzados con fibras, por ejemplo palas de rotor o elementos

constructivos estructurales para la industria eólica, que no presente las desventajas mencionadas anteriormente y con el que los elementos constructivos grandes reforzados con fibras puedan producirse de manera económica en un tiempo más corto y con buenas propiedades mecánicas.

5 Este objetivo pudo conseguirse sorprendentemente mediante un sistema de poliuretano para la producción de una resina de poliuretano con una densidad de $> 1,050 \text{ g/cm}^3$, que puede obtenerse mediante la reacción de

a) una mezcla de poliisocianato, que se compone de uno o varios poliisocianatos,

b) una formulación de polioliol, que se compone de al menos un polioliol,

c) el 0 - 5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de un componente catalizador,

10 d) el 0 - 20 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de al menos un compuesto adicional con al menos un grupo reactivo frente a isocianatos,

e) el 0 - 20 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de agentes auxiliares y aditivos,

en donde,

la mezcla de poliisocianato a) contiene al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de a), de 2,2'-difenilmetandiisocianato (2,2'-MDI) y/o 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI), y

15 el porcentaje de funciones OH primarias terminales en la formulación de polioliol b) asciende como máximo al 10%, preferentemente como máximo al 5%, de manera especialmente preferente como máximo al 1%, con respecto al número total de todas las funciones OH en la formulación de polioliol, y

20 el índice de hidroxilo (mixto) promedio de la formulación de polioliol b) (en adelante también denominado de manera simplificada "índice de OH" o "índice de hidroxilo") asciende al menos a 380 mg de KOH/g, y la formulación de polioliol b) presenta una funcionalidad nominal de 2,05 - 2,7,

y

el sistema de poliuretano presenta un índice de isocianato de 90 - 120.

En el sentido de esta solicitud, la denominación "poliisocianato" se usa para un compuesto orgánico que contiene dos o varios grupos isocianato ($-N=C=O$).

25 El componente de poliisocianato contiene al menos el 25% en peso de 2,2'-difenilmetandiisocianato (2,2'-MDI) y/o 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI). preferentemente al menos el 30% en peso y de manera especialmente preferente al menos el 40% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de poliisocianato.

30 Además, pueden usarse los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos habituales y en particular isocianatos aromáticos que se conocen de la química del poliuretano. Ejemplos de tales poliisocianatos adecuados son etilendiisocianato, 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diiisocianato, ciclohexan-1,3- y 1,4-diiisocianato y mezclas de estos isómeros, isoforonadiisocianato (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato y mezclas de estos isómeros, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, bis (4,4', 2,4'- y 2,2'-isocianatociclohexil)metano o mezclas de estos isómeros,

35 e isocianatos aromáticos de fórmula general $R(NCO)_z$, en la que R es un resto orgánico polivalente, que presenta un compuesto aromático, y z es un número entero de al menos 2. Ejemplos de ello son 1,3-diiisocianato-oxilol, 1,3-diiisocianato-p-xileno, 1,3-diiisocianato-m-xileno, 2,4-diiisocianato-1-clorobenceno, 2,4-diiisocianato-1-nitrobenceno, 2,5-diiisocianato-1-nitrobenceno, m-fenilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, 2,4-tolulendiisocianato, 2,6-tolulendiisocianato, mezclas de 2,4 y 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 1-metoxi-2,4-fenilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, MDI monomérico y/u homólogos superiores de los isómeros de MDI monoméricos, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetandiisocianato, y 3,3'-dimetildifenilmetan-4,4'-diiisocianato; triisocianatos, tales como 4,4',4"-trifenilmetantriiisocianato y 2,4,6-toluentriisocianato, y tetraisocianatos, tales como 4,4'-dimetil-2,2'-5,5'-difenilmetantetraisocianato, así como 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI).

45 "MDI monomérico", en el sentido de esta solicitud, significa una mezcla de poliisocianato que se compone de uno o varios compuestos seleccionados de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato y 2,2'-difenilmetandiisocianato.

"MDI oligomérico", en el sentido de esta solicitud, significa una mezcla de poliisocianato que se compone de homólogos nucleares superiores de MDI, que presentan al menos 3 núcleos aromáticos y una funcionalidad de al menos 3.

50 "MDI polimérico" se usa en esta solicitud para designar una mezcla que se compone de MDI oligomérico y opcionalmente MDI monomérico.

Además de los isocianatos mencionados anteriormente, también pueden utilizarse isocianatos modificados tales como por ejemplo con alcoholes, en particular prepolímeros de isocianato preparados con polieteroles o poliesteroles así como, por ejemplo, aquellos con estructura de uretdiona, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, alofanato o biuret.

Además del al menos 25% en peso de 2,2'-MDI y/o 2,4'-MDI, el componente de poliisocianato contiene preferentemente 4,4'-MDI o MDI oligomérico o preferentemente se usan conjuntamente mezclas de al menos un oligómero de MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular mencionados anteriormente 2,2'-MDI, 2,4'-MDI o 4,4'-MDI.

- 5 Además, mezclas de poliisocianato preferidas a) tienen un contenido en MDI monomérico entre el 50 y el 100% en peso, preferentemente más del 60% en peso, y de manera especialmente preferente más del 75% 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 31,4% en peso.

- 10 Se prefieren especialmente mezclas de poliisocianato que se componen de al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 99 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de poliisocianato, MDI monomérico y opcionalmente MDI oligomérico. A su vez se prefiere que esta mezcla de poliisocianato se componga de al menos el 75% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de poliisocianato, de mezclas de difenilmetandiisocianatos.

La viscosidad del isocianato será preferentemente de ≤ 250 mPas (a 25 °C), preferentemente de ≤ 100 mPas (a 25 °C) y de manera especialmente preferente de ≤ 50 mPas (a 25 °C). medida según la norma DIN 53019-1.

- 15 La formulación de polioli se compone de al menos un polioli y se caracteriza porque el porcentaje de funciones OH primarias terminales en la formulación de polioli asciende como máximo al 10%, preferentemente a menos del 5%, y de manera especialmente preferente a menos del 1%, con respecto al número total de todas las funciones OH en la formulación de polioli b). De acuerdo con la invención pueden emplearse poliéteres, poliésterpolioles, polieteresterpolioles o policarbonatopolioles. Preferentemente, en la formulación de polioli se emplean polieterpolioles y/o polieterpolioles, de manera especialmente preferente polieterpolioles.

- 20 Los polioles empleados en la formulación de polioli pueden contener, además de la función OH, también otros átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato (= átomos de hidrógeno activos), tales, por ejemplo, como grupos SH, grupos NH, grupos NH₂ y grupos CH-acida. También cuando tales átomos de hidrógeno activos adicionales están presentes, sin embargo más del 90%, en particular más del 95 %, especialmente más del 99% y de manera muy especialmente preferente el 100% de todos los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato en la formulación de polioli, proceden de funciones OH.

- 25 Tales polioles se han descrito, por ejemplo, por Ionescu en "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", Rapra Technology Limited, Shawbury 2005, página 31 y siguientes (cap. 3: The General Characteristics of Oligo-Polyols, página 55 y siguientes (cap. 4: Oligo-Polyols for Elastic Polyurethanes), página 263 y siguientes (cap. 8) Polyester Polyols for Elastic Polyurethanes) y en particular en la página 321 y siguientes (cap. 13: Polyether Polyols for Rigid Polyurethane Foams) y página 419 y siguientes (cap. 16: Polyester Polyols for Rigid Polyurethane Foams).

La formulación de polioli presenta un índice de hidroxilo > 380 mg de KOH/g, preferentemente de 440 a 580 mg de KOH/g y de manera especialmente preferente de 470 a 520 mg de KOH/g.

La formulación de polioli presenta una funcionalidad nominal de 2,05-2,70, preferentemente de 2,10 a 2,65.

- 35 De acuerdo con la invención, los compuestos se emplean con de 1,8 a 8, en particular de 2 - 8 grupos OH.

- Preferentemente, como componente de polioli b) se emplean uno o varios polihidroxipoliéteres, que puede prepararse de manera en sí conocida mediante poliadición de óxidos de alquileo tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno a compuestos iniciadores polifuncionales en presencia de catalizadores. Preferentemente, los polihidroxipoliéteres se preparan preferentemente a partir de un compuesto iniciador con, en promedio, de 2 a 8 átomos de hidrógeno activos y uno o varios óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de propileno. Compuestos iniciadores preferidos son moléculas con dos a ocho grupos hidroxilo por molécula, tal como agua, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, Sorbitol y sacarosa y compuestos iniciadores amínicos, tales como, por ejemplo, etilendiamina y trietanolamina. Los compuestos iniciadores pueden usarse solos o en mezcla. Se prefieren especialmente 1,2- y 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, sorbitol, glicerol, trimetilolpropano, sacarosa y mezclas de los productos mencionados. Se prefieren especialmente polieterpolioles a base de óxido de propileno. Representantes del componente b) mencionado se describen, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, volumen VII "Polyurethane", 3ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich / Viena, 1993, páginas 57 - 67 o páginas 88 - 90.

- 50 En el caso de los polieterpolioles se trata de compuestos polihidroxilados que presentan grupos éster, tales como, por ejemplo, aceite de ricino o polihidroxipoliéster, tal como pueden obtenerse por policondensación de cantidades en exceso de alcoholes polihidroxilados simples del tipo que se acaba de mencionar a modo de ejemplo, con ácidos carboxílicos dibásicos preferentemente o sus anhídridos tales como, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico.

- 55 Como catalizadores c), pueden emplearse por ejemplo los catalizadores de poliuretano conocidos, tales como, por ejemplo, compuestos de metal orgánicos, tales como sales de potasio o de sodio de ácidos carboxílicos orgánicos tales como, por ejemplo, acetato de potasio; del mismo modo sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por

ejemplo acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexanoato de estaño(II) y laurato de estaño(II) y las sales de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, además, por ejemplo, 2,2'-
 5 [(dioctilestannilen)bis(tio)]diacetato de diisooctilo y di-n-butil-bis(dodeciltio)-estaño y/o aminas fuertemente básicas tales como 2,2,2-diazabicyclooctano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, trietilamina, trietilendiamina, tetrametilhexametilendiamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina o bis(N,N-dimetilaminoetil)éter, N,N-dimetilbencilamina, N,N-metildibencilamina y N-metilimidazol, y catalizadores latentes. Los catalizadores latentes y su mecanismo de acción se describen, por
 10 ejemplo, en el documento EP 2531538 A1, páginas 1 - 4 así como la página 9, líneas 26 - página 10, línea 2. Catalizadores latentes típicos son catalizadores de amina y amidina bloqueados, por ejemplo, catalizadores de los fabricantes Air Products (tales como, por ejemplo, Polycat® SA-1/10, Dabco KTM 60) y Tosoh Corporation (tales como, por ejemplo, Toyocat® DB 2, DB 30, DB 31, DB 40, DB 41, DB 42, DB 60, DB 70). Otros representantes de catalizadores, así como detalles sobre el modo de acción de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen VII "Polyurethane", 3ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich / Viena, 1993 en las páginas 104 - 110.

15 El componente catalizador activo (excluyendo disolventes) se emplea en una cantidad del 0 - 5% en peso, preferentemente del 0,005 - 4% en peso, de manera especialmente preferente del 0,008 - 3 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,010 - 1 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano.

En una forma de realización preferida, se emplean catalizadores termolatentes en una cantidad (con respecto al
 20 componente activo excluyendo disolventes) del 0,001 - 5% en peso, preferentemente del 0,005 al 1% en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano.

El sistema de poliuretano puede contener el 0 - 20% en peso, preferentemente el 5 - 15% en peso y en otras formas de realización el 0 - 5% en peso o el 0,5 - 5% en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de
 25 componentes reactivos con isocianato adicionales d), que son distintos del componente b) y que son en sí conocidos como ellos como componentes para poliuretano. Ejemplos son alcoholes mono- y polihidroxilados o polietermonooles y/u (oxi)alquilendioles, por ejemplo, etilenglicol y sus oligómeros, hexanodiol-1,6, glicerol o trimetilolpropano, polioles que presentan unidades de dimetilsiloxano, por ejemplo, bis-(dimetilhidroximetil-silil)éter y dianhidrohexitoles; compatibilizadores tales como ácido metacrílico, éster β-hidroxipropílico, éster de ácido maleico y ácido fumárico; aminas, poliaminas y epóxidos.

El sistema de poliuretano puede contener preferentemente, además de los componentes reactivos conocidos, agentes
 30 auxiliares y aditivos adicionales e), tales como, por ejemplo, agentes complejantes de metal, antiespumantes, emulsionantes, aglutinantes de agua y agentes adherentes así como materiales de relleno, tales como el sulfato de bario, dióxido de titanio, fibras cortas, por ejemplo, de vidrio o carbono, o minerales naturales en forma de fibras o en forma de plaquitas, tales como, por ejemplo, wollastonita o moscovita. Otros aditivos conocidos, por ejemplo, agentes de desmoldeo internos, tales como, por ejemplo, sistemas a base de ácido graso, y aditivos pueden usarse según sea
 35 necesario.

En una forma de realización preferida, el sistema de poliuretano contiene un agente de desmoldeo interno a base de éster de ácido graso seleccionado del grupo que consiste en productos de condensación que presentan grupos éster, en cada caso con un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol un índice de acidez por debajo de 5 y un índice 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
 40 ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, uno o varios ácidos di- y/o tricarboxílicos 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 polihidroxilados 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.

En una forma de realización preferida, el contenido en agua de los componentes b) y dado el caso c) - e) se reduce o
 45 elimina, por ejemplo, por medio de procedimientos de vacío o mediante la adición de sustancias que se unen al agua. Esto tiene, por ejemplo, una influencia en la densidad de la resina (supresión de la formación de CO₂).

Para la preparación de las resinas de poliuretano, los poliisocianatos (a) y los componentes reactivos con isocianato se hacen reaccionar en cantidades tales que el índice de isocianato de la formulación asciende a 90 - 120, por regla
 50 general 95 - 115, preferentemente de 100 a 110, de manera especialmente preferente de 102 a 108.

Con el índice de isocianato (también denominado índice, índice de NCO/OH o índice de isocianato) se entiende a este respecto el cociente de la cantidad de sustancia empleada realmente [mol] de grupos isocianato y la cantidad de sustancia empleada realmente [mol] de grupos reactivos con isocianato, multiplicado por 100:

$$\text{índice} = (\text{moles de grupos isocianato} / \text{moles de grupos reactivos con isocianato}) * 100$$

Una cantidad equivalente de grupos NCO y átomos de H reactivos con NCO se corresponde a este respecto con un
 55 índice de NCO/OH de 100.

Los sistemas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan las siguientes propiedades:

ES 2 732 200 T3

1. una viscosidad inicial (medida según la norma DIN 53019-1 a 23 °C) en un instante $t_0 = 0$ min después de mezclar los componentes a) - e) < 180 mPa*s,

2. una viscosidad (medida según la norma DIN 53019-1 a 23 °C) en un instante $t_1=40$ min después de mezclar los componentes a) - e) < 360 mPa*s,

5 3. un tiempo de gelificación $t_g \geq 90$ min, preferentemente ≥ 100 min, de manera especialmente preferente ≥ 110 min.

El sistema de poliuretano reacciona para dar una resina de poliuretano con una densidad de > 1.050 g/cm³.

10 Con el sistema de poliuretano de acuerdo con la invención se consigue al mismo tiempo, para determinados elementos constructivos y aplicaciones, por ejemplo, en la industria eólica, cumplir requisitos aplicables a los valores característicos mecánicos.

Por ejemplo, la HDT (resistencia al calor) según la norma DIN EN 75-1 asciende al menos a 65 °C, preferentemente al menos 70°C.

Por ejemplo, la resistencia a la tracción asciende al menos a 65 MPa (según la norma DIN EN ISO 527).

Por ejemplo, la resistencia a la flexión asciende al menos a 95 MPa (según la norma DIN EN ISO 178).

15 Los detalles de las normas y los aparatos de medición que se utilizarán para determinar los valores característicos expuestos en esta solicitud se exponen a continuación en la sección de ejemplos ("Normas o aparatos de medición usados").

Los sistemas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan preferentemente en un instante $t_e \leq (t_g + 4h)$ una conversión C_e , con respecto a los grupos NCO en el poliisocianato de al menos el 95%.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de un elemento constructivo reforzado con fibras de una resina de poliuretano con una densidad de $> 1,050$ g/cm³ por medio del procedimiento de infusión al vacío, que comprende las etapas

i. desgasificación de los componentes a) y b) y dado el caso c) - e)

ii. mezclado de los componentes a) - e) obteniendo un sistema de poliuretano,

25 iii. infusión asistida por vacío del sistema de poliuretano en una capa de fibras

iv. curado y desmoldeo del elemento constructivo.

30 Como capa de fibras pueden emplearse preferentemente fibras de vidrio de orientación aleatoria, tejido y tela de fibra de vidrio, fibras de vidrio o minerales cortadas o molidas así como esteras de fibras, velos y estructuras de fibras a base de fibras de polímero, minerales, de carbono, de vidrio, de carbón o de aramida y fibras naturales tales como, por ejemplo, lino, sisal y yute así como sus mezclas, de manera especialmente preferente, esteras de fibra de vidrio o velos de fibra de vidrio.

En una forma de realización preferida, se infunde la mezcla de reacción de componente de isocianato y compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato a una temperatura inferior a 80 °C, preferentemente entre 10 °C y 50 °C, de manera especialmente preferente entre 20 °C y 40 °C.

35 Después de cargar la mezcla de reacción, puede acelerarse el curado del poliuretano calentando el molde. En una forma de realización preferida, el sistema de poliuretano inyectado se cura a una temperatura entre 40 y 160 °C, preferentemente entre 60 y 120 °C, de manera especialmente preferente entre 70 y 90 °C.

En una forma de realización especialmente preferida, en el caso del sistema de poliuretano según la invención para la producción de una resina de poliuretano con una densidad de $> 1,050$ g/cm³, que se compone de

40 a) una mezcla de poliisocianato que se compone de al menos el 95% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de poliisocianato, de MDI monomérico y opcionalmente oligomérico,

b) una formulación de polioliol, que se compone de al menos un polioliol a base de óxido de polipropileno,

45 c) un componente catalizador que contiene al menos un catalizador termolatente en una cantidad (con respecto al componente activo excluyendo disolventes) del 0,001 - 5% en peso, preferentemente del 0,005 al 1% en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano,

d) el 0 - 20 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de al menos un compuesto adicional con al menos un grupo reactivo frente a isocianatos,

e) > 0 al < 20 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de agentes auxiliares y aditivos, que contiene al menos un agente complejante de metal,

caracterizado porque

5 la mezcla de poliisocianato a) contiene al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de a), de 2,2'-difenilmetandiisocianato (2,2'-MDI) y/o 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI), y
 el porcentaje de funciones OH primarias terminales en la formulación de polioliol b) asciende como máximo al 10%, con respecto al número total de todas las funciones OH en b), y
 el índice de hidroxilo de la formulación de polioliol b) asciende a de 470 a 520 mg de KOH/g, y
 10 la formulación de polioliol b) presenta una funcionalidad nominal de 2,10 a 2,65,
 y
 el sistema de poliuretano presenta un índice de isocianato de 102 - 108.

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

Ejemplos

15 Para determinar las propiedades de la resina de poliuretano, se produjeron cuerpos moldeados (placas) a partir de sistemas de poliuretano de acuerdo con la invención y se compararon con sistemas no de acuerdo con la invención.

La mezcla de polioliol así como la mezcla de isocianato se desgasificaron en cada caso a una presión de 1 mbar y 25 °C durante 2 horas. A continuación, para la preparación de la mezcla de reacción, se mezclaron ambos componentes a vacío intensamente por medio de un agitador de paletas y se desgasificaron durante otros 10 minutos a 1 mbar. Después, tuvo lugar la transferencia de la mezcla de reacción a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en un plazo de 30 min y luego se mantuvo constante durante 3,5 h. La placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde hasta temperatura ambiente.

20 A partir de las placas se produjeron probetas para un ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527, ensayo de flexión según la norma DIN EN ISO 178, resistencia térmica según la norma ISO 75 - 1/75 2004 (procedimiento A - perimetral) y se determinó el módulo, la resistencia, el alargamiento y la HDT en cada caso según estas normas.

Adicionalmente, las propiedades de la resina se determinaron hasta el curado por el tiempo de gelificación así como el perfil de viscosidad a 23 °C. Para ello, la mezcla de reacción homogeneizada de la mezcla de polioliol y la mezcla de isocianato se midió en el medidor del tiempo de gelificación (75 g) o en el reómetro.

Normas o aparatos de medición usados:

30 Ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527: plásticos - determinación de las propiedades de tracción - parte 1: Principios generales (norma ISO 527-1: 2012); Versión alemana de la norma EN ISO 527-1:2012

ensayo de flexión según la norma DIN EN ISO 178: plásticos - determinación de las propiedades de flexión (norma ISO 178: 2010 + Amd.1: 2013); versión alemana de la norma EN ISO 178: 2010 + A1: 2013

HDT según la norma ISO 75 - 1/75 2004 Procedimiento A (vertical)

35 Densidad según la norma DIN EN ISO 1183-1 - Procedimiento A: Plásticos - procedimiento para determinar la densidad de plásticos no espumados Parte 1: procedimiento de inmersión, procedimiento con picnómetro de líquidos y procedimiento de titulación (norma ISO 1183-1: 2004); Versión alemana de la norma EN ISO 1183-1:2004

Reómetro: MCR 501 de la empresa Anton Paar

40 Viscosidad según la norma DIN 53019-1: 2008-09 (H << R), (d/dt = 100 1/s): d/dt = tasa de cizalladura, Placa - Sistema de medición de placas PP 25, Medición en rotación:

Medidor del tiempo de gelificación: Gardco de la empresa Paul N. Gardner, Modelo GT-SHP-220; Determinación del tiempo de gelificación: Por medio de este aparato se determina el tiempo de gelificación de la resina. El aparato se compone de un agitador, que se sumerge en la mezcla de reacción y se impulsa por un motor eléctrico. En cuanto se alcanza el momento de giro máximo específico para este aparato (la resina ahora es altamente viscosa o sólida), se para el motor, y el tiempo de gelificación puede leerse en el aparato.

45 Determinación del índice de hidroxilo según la norma DIN EN ISO 53240 - Parte 2: Procedimiento con catalizador, Versión de noviembre de 2007

Ejemplo 1: Producción de placas de poliuretano

50 40 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 400 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 25 °C: 370 mPa*s; glicerol como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Arcol® Polyol 1030 - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 160 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una

funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, nombre comercial L 800 - producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) y 0,20 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente / amina bloqueada de la empresa TOSOH Corporation) se mezclaron y desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 234,6 g de una mezcla de isocianato MDI 1 (NCO - contenido del 32,9% en peso; producido a partir de MDI 1806; MDI monomérico de la empresa Bayer MaterialScience AG y MDI 44 V 20L; MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG con un contenido en 2,2'-MDI del 0,6% en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 42,6% en peso) y 0,06 g de acetilacetona igualmente durante 2 horas a una presión de 1 mbar, a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar.

La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación de la resina (mezcla de reacción) así como el perfil de viscosidad a 23 °C, la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de laminas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo 2: Producción de placas de poliuretano

57,3 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 430 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 4,6 (viscosidad a 25 °C: 4900 mPa*s; Glicerol (30%) / sorbitol (70%) como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Desmophen® S 440 - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 160 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, nombre comercial Polyether L 800 producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) y 0,20 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente / amina bloqueada de la empresa TOSOH Corporation) se mezclaron y desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 255,1 g de una mezcla de isocianato MDI 1 (NCO - contenido del 32,9% en peso; producido a partir de MDI 1806; MDI monomérico de la empresa Bayer MaterialScience AG y MDI 44 V 20L; MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG con un contenido en 2,2'-MDI del 0,6% en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 42,6% en peso) y 0,06 g de acetilacetona igualmente durante 2 horas a una presión de 1 mbar, a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar. La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación y el perfil de viscosidad a 23 °C de la resina (mezcla de reacción), la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de laminas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo comparativo 3: Producción de placas de poliuretano

180 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 380 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 25 °C: 600 mPa*s; Trimetilolpropano como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Desmophen® 550 U - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 20 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 550 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 25 °C: 1800 mPa*s; Trimetilolpropano como iniciador; base de óxido propileno, El nombre comercial DE 4011T - producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) se mezcló y se desgasificó durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 188,5 g de una mezcla de isocianato MDI 2 (NCO - contenido del 32,6% en peso; producido a partir de Desmodur® 60 RE 11 (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG) con un contenido en 2,4'-MDI del 23% en peso; contenido en 2,2'-MDI del 3,0% en peso; un contenido en MDI de 2 núcleos del 85% en peso) y 0,4 g de estabilizador MC (solución al 50% de cloruro de ftaloilo en MDI 1806) se desgasificó asimismo durante 2 horas a una presión de 1 mbar, a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar. La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación y el perfil de viscosidad a 23 °C de la resina (mezcla de reacción), la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de laminas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo comparativo 4: Producción de placas de poliuretano

200 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a

25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, El nombre comercial Polyether L 800 - producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) se desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 244,4 g de una mezcla de isocianato MDI 3 (NCO - contenido del 32,6% en peso; producido a partir de Desmodur 60 RE 11 (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG) con un contenido en 2,4'-MDI del 23% en peso; contenido en 2,2'-MDI del 3,0% en peso; un contenido en MDI de dos núcleos del 85% en peso) y 0,06 g de acetilacetona igualmente durante 2 horas a una presión de 1 mbar, a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar. La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación y el perfil de viscosidad a 23 °C de la resina (mezcla de reacción), la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de lamas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo comparativo 5: Producción de placas de poliuretano

40 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 565 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 20 °C: 1010 mPa*s; glicerol como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Desmophen® 30 SC 01 - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 160 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 260 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 70 mPa*s; 1,2-propanodiol como iniciador; base de óxido propileno, El nombre comercial Arcol® Polyol 1004 - producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) se mezcló y se desgasificó durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 154,4 g de una mezcla de isocianato MDI 3 (NCO - contenido del 32,6% en peso; producido a partir de Desmodur® 60 RE 11 (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG) con un contenido en 2,4'-MDI del 23% en peso; contenido en 2,2'-MDI del 3,0% en peso; un contenido en MDI de 2 núcleos del 85% en peso) y 0,06 g de acetilacetona se desgasificaron asimismo durante 2 horas a una presión de 1 mbar y a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar. La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación y el perfil de viscosidad a 23 °C de la resina (mezcla de reacción), la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de lamas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo comparativo 6: Producción de placas de poliuretano

20 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 565 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 20 °C: 1010 mPa*s; glicerol como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Desmophen® 30 SC 01 - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 180 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, nombre comercial Polyether L 800 producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) y 0,20 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente / amina bloqueada de la empresa TOSOH Corporation) se mezclaron y desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 260,4 g de una mezcla de isocianato MDI 4 (NCO - contenido del 31,4% en peso; producido a partir de MDI 44 V 20L (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG) con un contenido en 2,4'-MDI del 3,3% en peso; contenido en 2,2'-MDI del 0,13% en peso) y 0,06 g de acetilacetona se desgasificaron asimismo durante 2 horas a una presión de 1 mbar y a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar. La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación y el perfil de viscosidad a 23 °C de la resina (mezcla de reacción), la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de lamas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo comparativo 7: Producción de placas de poliuretano

40 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Polyether L 800 Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 160 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 380 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 25 °C: 600 mPa*s; Trimetilolpropano como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Desmophen® 550 U - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), se mezclaron y desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 188,5 g de

una mezcla de isocianato MDI 5 (NCO - contenido del 32,3% en peso; preparado a partir del isocianato MDI 1806 de la empresa Bayer MaterialScience AG, MDI 44 V 20L (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG), Desmodur 60 RE 11 (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG) con un contenido en 2,4'-MDI del 23,6% en peso; contenido en 2,2'-MDI del 1,14% en peso) se desgasificaron asimismo durante 2 horas a una presión de 1 mbar y a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar. La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación y el perfil de viscosidad a 23 °C de la resina (mezcla de reacción), la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de lamas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo 8: Producción de placas de poliuretano

60 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 400 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3 (viscosidad a 25 °C: 370 mPa*s; glicerol como iniciador; base de óxido propileno, Nombre comercial Arcol® Polyol 1030 - Producto de la empresa Bayer MaterialScience AG), 140 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, nombre comercial Polyether L 800 - producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) y 0,30 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente / amina bloqueada de la empresa TOSOH Corporation) se mezclaron y desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 231,8 g de una mezcla de isocianato MDI 3 (NCO - contenido del 32,6% en peso; producido a partir de Desmodur® 60 RE 11 (MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG) con un contenido en 2,4'-MDI del 23% en peso; contenido en 2,2'-MDI del 3,0% en peso; un contenido en MDI de dos núcleos del 85% en peso) y 0,06 g de acetilacetona igualmente durante 2 horas a una presión de 1 mbar, a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar.

La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación de la resina (mezcla de reacción) así como el perfil de viscosidad a 23 °C, la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de lamas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Ejemplo 9: Producción de placas de poliuretano

15,4 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 396 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 6 (viscosidad a 25 °C: 11600 mPa*s; sorbitol como iniciador; base de óxido propileno, producto de ensayo N 9392), 184,6 g de un polieterpolioliol con un índice de OH de 515 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 2 (viscosidad a 25 °C: 55 mPa*s; 1,2-propilenglicol como iniciador; base de óxido propileno, nombre comercial L 800 - producto de la empresa Bayer MaterialScience AG) y 0,20 g de Toyocat DB40 (catalizador termolatente / amina bloqueada de la empresa TOSOH Corporation) se mezclaron y desgasificaron durante 2 horas a una presión de 1 mbar. Al mismo tiempo, se desgasificaron 241,4 g de una mezcla de isocianato MDI 1 (NCO - contenido del 32,9% en peso; producido a partir de MDI 1806; MDI monomérico de la empresa Bayer MaterialScience AG y MDI 44 V 20L; MDI polimérico de la empresa Bayer MaterialScience AG con un contenido en 2,2'-MDI del 0,6% en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 42,6% en peso) y 0,06 g de acetilacetona igualmente durante 2 horas a una presión de 1 mbar, a continuación se añadieron a la formulación de polioliol y se desgasificaron durante 10 min más a 1 mbar.

La mezcla de reacción así preparada se transfirió después a un molde de placa con las dimensiones 300 x 200 x 4 mm y una temperatura de molde de 40 °C. La temperatura de molde se elevó a 80 °C en el plazo de 30 minutos, se mantuvo constante durante 3,5 h y la placa acabada se desmoldó después de enfriar el molde a temperatura ambiente. Los datos mecánicos de la placa se exponen en la Tabla 1. Para determinar el tiempo de gelificación de la resina (mezcla de reacción) así como el perfil de viscosidad a 23 °C, la formulación de polioliol así como la mezcla de isocianato se pesaron sin desgasificación previa en la relación anterior y se mezclaron a través de lamas de madera en el vaso de papel durante 10 segundos, de modo que estaba presente una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se transfirió al medidor de tiempo de gelificación o al reómetro.

Tabla 1: Sistema de poliuretano

Ejemplo	1	2	3 (comp.)	4 (comp.)	5 (comp.)	6 (comp.)	7 (comp.)	8	9
Poliol									
Arcol 1030	20,0 g							30,0 g	
30SC01					20,0 g	10,0 g			
L 800	80,0 g	80,0 g		100,0 g		90,0 g	20,0 g	70,0 g	92,3 g
Arcol 1004					80,0 g				
S 440		28,6 g							
PET 550 U			90,0 g				80,0 g		
DE 4011 T			10,0 g						
N 9392,									7,7 g
Toyocat DB40	0,1 g	0,1 g				0,1 g		0,15 g	0,2 g
Isocianato									
MDI 1	117,3 g	127,6 g							120,7 g
MDI 2			94,3 g						
MDI 3				122,3 g	77,2			115,9 g	
MDI 4						130,2 g			
MDI 5							94,3 g		
Estabilizador MC			0,2 g						
Acetilacetona	0,03 g	0,03 g		0,03 g	0,03 g	0,03 g		0,03 g	0,03 g
Índice (100 NCO/OH)	105,0	105,0	103,4	103,4	105,0	105,0	100	105	105
Índice de OH de poliol	492,0	492,6	397,0	515,0	321,0	519,7	407	480,2	505,9

(continuación)

Ejemplo	1	2	3 (comp.)	4 (comp.)	5 (comp.)	6 (comp.)	7 (comp.)	8	9
Funcionalidad polioliol	2,16	2,60	3,00	2,00	2,35	2,11	2,75	2,25	2,24
Contenido en grupos OH primarios en el polioliol	<5	<5	<5	<5	<5	<5	14,4	<5	<5
% en peso de 2,2'-MDI	0,60	0,60	3,00	3,00	3,00	0,13	1,139	3,00	0,60
% en peso de 2,4'-MDI	42,58	42,58	23,00	23,00	23,00	3,30	23,57	23,00	42,58
% en peso de MDI de 2 núcleos	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	40,0	69,74	85,0	85,0
Viscosidad inicial	47	52	156	52	53	130	158	53	37
Viscosidad 40 min (23 °C isotérmica)	168	212	> 1000	380	208	680	> 1000	241	323
Viscosidad 60 min (23 °C isotérmica)	312	380	> 10.000	615	317	> 1000	> 1000	430	940
t _g a 23 °C	136	128	64	76	232	81	83	120	110

ES 2 732 200 T3

El ejemplo 2 muestra que también es posible usar polieterpolioles con una funcionalidad nominal > 3 en la formulación de poliol, siempre que el contenido de los grupos OH primarios en toda la formulación de poliol b) < 10% y la funcionalidad nominal de la formulación de poliol total b) se encuentre en el intervalo de 2,05 - 2,70.

- 5 El ejemplo 9 muestra que también el uso de polieterpolioles, no son a base de glicerol como molécula iniciadora con una funcionalidad nominal > 3 es posible en la formulación de poliol, siempre que el contenido de los grupos OH primarios en toda la formulación de poliol b) < 10% y la funcionalidad nominal de la formulación de poliol total b) se encuentre en el intervalo de 2,05 - 2,70.

Tabla 2: Propiedades de la resina de poliuretano curada

Ejemplo		1	2	3 (comp.)	4 (comp.)	5 (comp.)	6 (comp.)	7 (comp.)	8	9
Ensayo de flexión (norma DIN EN ISO 178)										
Módulo	N/mm ²	3086	3032	3048	3056	2482	3146	3056	2981	3248
Resistencia a la flexión a un alargamiento marginal de fibra del 3,5%	N/mm ²	99,0	97,7	92,7	-	68,8	99,1	97,2	94,3	102,5
Tensión de flexión a F máx.	N/mm ²	99,9	99,5	94,1	58,9	69,3	99,9	98,7	95,1	121,48
Tensión de flexión a F máx.	%	3,5	3,6	3,6	3,0	3,6	3,5	3,6	3,5	5,46
Ensayo de tracción (norma DIN EN ISO 527)										
Módulo	MPa	2939	3063	2723	2811	2523	3377	2806	2868	3159
Resistencia a la tracción a F máx.	MPa	83,5	70,7	68,5	38,7	58,3	79,3	74,5	78,8	83,6
Alargamiento de tracción a F máx.	%	4,6	3,6	4,2	1,4	3,5	4,2	4,2	4,4	4,4
Resistencia a la tracción a la rotura	MPa	78,7	69,0	58,9	38,7	55,9	71,3	63,8	76,5	54,0
Alargamiento de tracción a la rotura	%	5,3	3,9	6,4	1,4	4,0	5,5	3,7	4,8	9,0
Densidad (norma DIN EN ISO 1183-1)	kg/dm ³	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
HDT A (norma ISO 75 - 1/75 2004)	°C	72	70	59	59	42	67	62	70	72

- 10 En los ejemplos comparativos 3 y 7, está claro que una funcionalidad nominal de la formulación de poliol por encima de 2,7 lleva a un rápido aumento de la viscosidad (> 1000 mPa*s después de 40 min) y el tiempo de gelificación se reduce claramente, por lo que las resinas no son adecuadas para su uso en el procedimiento de infusión al vacío para la producción de elementos constructivos grandes.

- 15 Tal como se aprecia en el ejemplo comparativo 4, una funcionalidad nominal de la formulación de poliol por debajo de 2,05 lleva a un nivel bajo tanto de las propiedades mecánicas (alargamiento de tracción o resistencia a la tracción inferior) como de la estabilidad térmica (HDT) de la matriz curada.

En particular, la HDT medida de solo 42 °C muestra en el ejemplo comparativo 5 que dentro de la funcionalidad nominal de la formulación de poliol de 2,05 - 2,7, un índice de OH demasiado bajo (321 mg de KOH/g) de la formulación de poliol lleva a un nivel más bajo de los valores mecánicos y térmicos de la resina curada. Un contenido de, en total,

menos del 25% en peso de 2,2'- y 2,4'-MDI en la mezcla de isocianato muestra en el ejemplo comparativo 6 que, a pesar de una viscosidad inicial de 130 mPa*s, se observa un aumento marcado de la viscosidad (> 1000 mPa*s) de la resina después de 60 minutos, lo que no permite el procesamiento en el procedimiento de infusión al vacío para la producción de palas de rotor y elementos constructivos estructurales en la industria eólica.

5

REIVINDICACIONES

1. Sistema de poliuretano para la producción de una resina de poliuretano con una densidad de $> 1,050 \text{ g/cm}^3$, que comprende
- 5 a) una mezcla de poliisocianato que se compone de uno o varios poliisocianatos,
 b) una formulación de polioliol, que se compone de al menos un polioliol,
 c) el 0 - 5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de un componente catalizador,
 d) el 0 - 20 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de al menos un compuesto adicional con al menos un grupo reactivo frente a isocianatos,
 e) el 0 - 20 % en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano, de agentes auxiliares y aditivos,
- 10 **caracterizado porque**
 la mezcla de poliisocianato a) contiene al menos el 25% en peso de 2,2'-difencilmetandiisocianato (2,2'-MDI) y/o 2,4'-difencilmetandiisocianato (2,4'-MDI), con respecto al peso total de a), y el porcentaje de funciones OH primarias terminales en la formulación de polioliol b) asciende como máximo al 10%, con respecto al número total de todas las funciones OH en b), y
- 15 el índice de hidroxilo de la formulación de polioliol b) es al menos 380 mg de KOH/g, y la formulación de polioliol b) presenta una funcionalidad nominal de 2,05 - 2,70, y el sistema de poliuretano presenta un índice de isocianato de 90 - 120.
2. Sistema de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el índice de isocianato asciende a 95 - 115.
- 20 3. Sistema de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla de poliisocianato a) contiene al menos el 75% en peso, con respecto al peso total de a), de difencilmetandiisocianatos.
4. Sistema de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2 o 3, **caracterizado porque** la formulación de polioliol b) contiene al menos un polieterpolioliol a base de óxido de propileno.
- 25 5. Sistema de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el porcentaje de funciones OH primarias terminales en la formulación de polioliol b) asciende como máximo al 5 %, de manera especialmente preferente como máximo al 1%, con respecto al número total de todas las funciones OH en b).
- 30 6. Sistema de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente catalizador c) contiene catalizadores termolatentes en una cantidad (con respecto al componente activo excluyendo disolventes) del 0,001 - 5% en peso, preferentemente del 0,005 al 1% en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano.
7. Resina de poliuretano con una densidad de $> 1,050 \text{ g/cm}^3$, que puede obtenerse mediante la reacción de un sistema de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 - 6.
8. Procedimiento para la producción de un elemento constructivo reforzado con fibras de una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7 por medio de procedimientos de infusión a vacío, que comprende las etapas
- 35 i. desgasificación de los componentes a) y b) y dado el caso c) - e)
 ii. mezclado de los componentes a) - e) obteniendo un sistema de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1,
 iii. infusión asistida por vacío del sistema de poliuretano en una capa de fibras
 iv. curado y desmoldeo del elemento constructivo.
- 40 9. Elemento constructivo reforzado con fibras, que puede producirse mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8.
10. Uso de un elemento constructivo reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 9 para la producción de elementos constructivos de material compuesto. por ejemplo de palas de rotor de aerogeneradores, elementos constructivos de carrocería de automóviles o en la construcción aeronáutica, en elementos constructivos de la construcción de edificios o de carreteras, y otras estructuras sometidas a grandes cargas.