

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 154**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2018 PCT/EP2018/066752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19002124**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2018 E 18732093 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3440122**

54 Título: **Materias plásticas teñidas basadas en poliisocianatos reticulados**

30 Prioridad:

28.06.2017 EP 17178496

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

25.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HEINZ, PAUL;
HOCKE, HEIKO;
ACHTEN, DIRK y
TILLACK, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 750 154 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

Materias plásticas teñidas basadas en poliisocianatos reticulados

La presente invención se refiere a materiales de isocianatos reticulados, los cuales están teñidos mediante pigmentos o formulaciones de pigmento.

5 Las materias plásticas, las cuales pueden obtenerse mediante reticulación catalítica de grupos isocianato de poliisocianatos alifáticos, apenas se han descrito en la literatura.

La tesis de Theo Flipsen: "Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers for polymer optical fiber and amplifier applications", Rijksuniversiteit Groningen, 2000 describe la trimerización de monómeros HDI con un complejo de neodimio/éter de corona como catalizador. El poliisocianurato obtenido a este respecto, el cual ha de presentar propiedades ópticas, térmicas y mecánicas buenas, se examinó en el marco de la tesis en lo que a su adecuación para usos ópticos de refiere, en particular como conductor de luz polimérico.

El documento WO 2015/166983, que se publicó también como documento US 2017/044296, describe el uso de polímeros de isocianurato para el moldeo de diodos emisores de luz. Se subraya expresamente que solo presentan propiedades satisfactorias aquellos polímeros, los cuales contienen grupos alofanato. La adición de un agente de carga en forma de fibras no se ha descrito.

Dado que ambas publicaciones se ocupan de la producción de componentes ópticos, no se ha tratado el uso de colorantes y carecería de sentido suficiente para el fin de uso perseguido.

En una primera forma de realización la presente invención se refiere a una materia plástica teñida que puede obtenerse mediante reticulación catalítica de una composición de poliisocianato A en presencia de al menos un pigmento, caracterizada porque (i) la materia plástica comprende al menos un 5 % en peso de un agente de carga en forma de fibras con una proporción de aspecto de al menos 100 referida a la suma de los pesos de composición de poliisocianato A, pigmento y agente de carga en forma de fibras; y (ii) las proporciones de nitrógeno ligadas en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminooxadiazindiona se suman dando lugar a al menos el 60 % del contenido de nitrógeno total de la composición de poliisocianato A.

"Grupos reactivos con isocianato" son en el sentido de la solicitud grupos hidroxilo, amino y tiol. La proporción molar de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato es de manera particularmente preferente en la mezcla de reacción al inicio de la reticulación catalítica de al menos 5 : 1, preferentemente de al menos 10 : 1. La "mezcla de reacción" consiste en todos los componentes, en el colorante, los agentes de carga en forma de fibras, la composición de poliisocianato A y todos los demás componentes, los cuales son necesarios para una reticulación catalítica de la composición de poliisocianato A. De la mezcla de reacción resulta de esta manera la materia plástica teñida de acuerdo con la invención.

La combinación de agentes de carga en forma de fibras con pigmentos es particularmente ventajosa, dado que el efecto de color de una proporción de cantidad dada del pigmento en presencia del agente de carga en forma de fibras es mayor que en su ausencia. De esta manera se requiere para la misma impresión óptica una concentración de pigmento menor. Dado que los pigmentos no contribuyen al menos positivamente a la estabilidad de la materia plástica, a menudo incluso la debilitan, es ventajosa una proporción de pigmento lo más reducida posible.

Composición de poliisocianato A

El concepto "poliisocianato", tal como se usa en este caso, es una denominación colectiva de compuestos, los cuales comprenden en la molécula uno o varios grupos isocianato (con ello el experto entiende grupos isocianato libres de la estructura general $-N=C=O$). Los representantes más sencillos e importantes de estos poliisocianatos son los diisocianatos. Éstos tienen la estructura general $O=C=N-R-N=C=O$, representando R habitualmente radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.

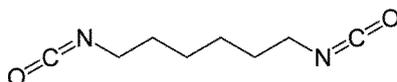
A partir de poliisocianatos pueden prepararse debido a la funcionalidad múltiple (≥ 2 grupos isocianato) una pluralidad de polímeros (por ejemplo poliuretanos, poliureas, poliuretadionas, policarbodiimidias y poliisocianuratos) y compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo prepolímeros de uretano o aquellos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona).

Cuando en relación con la presente invención se habla en general de "poliisocianatos", se hace referencia con ello a poliisocianatos monoméricos y/u oligoméricos. Para entender muchos aspectos de la invención es importante sin embargo, diferenciar entre diisocianatos monoméricos y poliisocianatos oligoméricos. Cuando se habla aquí de "poliisocianatos oligoméricos", se hace referencia con ello a poliisocianatos, los cuales están constituidos a partir de al menos dos moléculas de diisocianato, es decir, son compuestos, los cuales representan o comprenden un producto de reacción a partir de al menos dos moléculas de diisocianato monoméricas. De manera preferente el "poliisocianato oligomérico" está constituido por de 2 a 20 o preferentemente por de 2 a 10 moléculas de diisocianato monoméricas.

La preparación de poliisocianatos oligoméricos a partir de diisocianatos monoméricos se denomina aquí también como

5 modificación de diisocianatos monoméricos. Esta "modificación", tal como se usa en este caso, significa a este respecto la reacción de diisocianatos monómeros a poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona. En particular cuando se usan agentes disolventes catalizadores, los cuales comprenden grupos hidróxilos, los poliisocianatos oligoméricos adecuados de acuerdo con la invención pueden comprender también estructura de uretano y alofanato. Es preferente no obstante, que las estructuras de alofanato y uretano representen solo una reducida proporción en la cantidad total de las estructuras, las cuales dan lugar a la oligomerización.

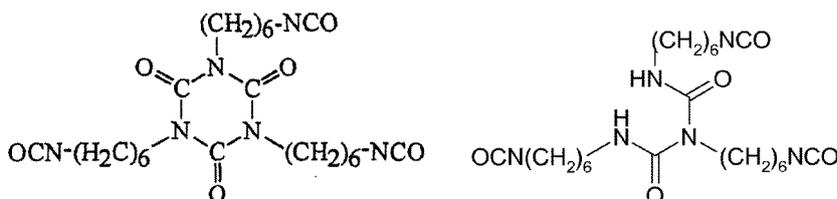
De esta manera por ejemplo hexametildiisocianato (HDI) es un "diisocianato monomérico", dado que contiene dos grupos isocianato y no representa ningún producto de reacción a partir de al menos dos moléculas de poliisocianato:



10

HDI

Los productos de reacción a partir de al menos dos moléculas de HDI, que disponen aún de al menos dos grupos isocianato, son por el contrario "poliisocianatos oligoméricos" en el sentido de la invención. Son representantes de este tipo de "poliisocianatos oligoméricos" partiendo del HDI monomérico, por ejemplo el isocianurato de HDI y el biuret de HDI, que están constituidos respectivamente a partir de tres elementos estructurales de HDI monoméricos:



isocianurato de HDI

biuret de HDI

(fórmulas estructurales idealizadas)

15 Con "composición de poliisocianato A" se denomina en el sentido de la invención el componente de isocianato en la mezcla de reacción inicial. Expresado de otra manera se trata a este respecto de la suma de todos los compuestos en la mezcla de reacción inicial, que presentan grupos isocianato. La composición de poliisocianato A se usa por lo tanto como reactante en el procedimiento de acuerdo con la invención. Cuando se habla aquí de "composición de poliisocianato A" en particular de "poner a disposición la composición de poliisocianato A", entonces esto significa que
20 la composición de poliisocianato A existe y se usa como reactante.

La composición de poliisocianato A puede comprender básicamente poliisocianatos monoméricos y oligoméricos como componentes individuales o en cualquier proporción de mezcla.

25 Dado que los poliisocianatos oligoméricos son sin embargo menos volátiles que los poliisocianatos monoméricos, puede ser deseable por motivos de la seguridad en el trabajo, reducir lo más posible la proporción de poliisocianatos monoméricos en la composición de poliisocianato A. La composición de poliisocianato A comprende por esta razón en una forma de realización preferente de la presente invención poliisocianatos oligoméricos y es pobre en diisocianatos monoméricos, significando pobre en diisocianatos monoméricos que la composición de poliisocianato A presenta un contenido de diisocianatos monoméricos de $\leq 20\%$ en peso, preferentemente de $< 5\%$ en peso, de manera particularmente preferente de $< 1\%$ en peso, de manera muy particularmente preferente de $< 0,5\%$ en peso.

30 "Pobre en monómeros" y "pobre en poliisocianatos monoméricos" se usa aquí como sinónimo en relación con la composición de poliisocianato A.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A consiste por completo o al menos en un 80, 85, 90, 95, 98, 99 o 99,5 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A, en poliisocianatos oligoméricos. De acuerdo con una forma de realización de la invención, la
35 composición de poliisocianato A consiste por completo o al menos en un 99,7, 99,8, o 99,9 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A, en poliisocianatos oligoméricos. Este contenido de poliisocianatos oligoméricos se refiere a la composición de poliisocianato A, es decir, éstos no se forman por ejemplo durante el procedimiento de acuerdo con la invención como producto intermedio, sino que existen ya al inicio de la reacción en la composición de poliisocianato A usada como reactante.

40 La composición de poliisocianato A usada es pobre en monómeros. En la práctica esto puede lograrse en particular

debido a que como composición de poliisocianato A se usan poliisocianatos oligoméricos, en cuya preparación se suma a la reacción de modificación propiamente dicha en cada caso al menos un paso de procedimiento adicional para la separación de los poliisocianatos monoméricos excedentes que no han reaccionado. Esta separación de monómeros puede producirse de manera particularmente adecuada a la práctica de acuerdo con procedimientos conocidos en sí preferentemente mediante destilación de capa fina en alto vacío mediante extracción con agentes disolventes inertes adecuados con respecto a los grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

De acuerdo con una forma de realización de la invención se obtiene la composición de poliisocianato A de acuerdo con la invención mediante modificación de poliisocianatos monoméricos con posterior separación de monómeros que no han reaccionado.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende poliisocianatos oligoméricos y presenta un 20, 15, 10, 5, 4, 3, 2, 1 o 0,5 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos monoméricos. Preferentemente la composición de poliisocianato A contiene poliisocianatos oligoméricos y presenta como máximo un 0,3, 0,2 o 0,1 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos monoméricos.

De acuerdo con una forma de realización especial de la invención, se usa una composición de polímero A, la cual comprende poliisocianatos oligoméricos y está libre o esencialmente libre de poliisocianatos monoméricos. Esencialmente libre significa a este respecto que el contenido de poliisocianatos monoméricos es de como mucho 0,5 % en peso, preferentemente de como mucho 0,3, 0,2 o 0,1 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A. De manera sorprendente esto conduce a una reducción de volumen claramente menor en la reticulación. La exotermia menor de esta reacción permite además, poder obtener a pesar de condiciones de reacción más rápidas y drásticas aún así materias plásticas de poliisocianurato de alto valor. Además de ello, los poliisocianatos con contenido de monómeros reducido tienen un potencial de riesgo menor, lo cual facilita mucho su manejo y procesamiento.

Por otra parte mediante la adición precisa de poliisocianatos monoméricos puede adaptarse de forma sencilla la viscosidad de la composición de poliisocianato A a las condiciones de proceso requeridas. A este respecto los monómeros añadidos actúan como diluyentes reactivos y se incorporan durante la reticulación en la matriz de polímero.

De acuerdo con otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una composición de poliisocianato A, la cual es rica en poliisocianatos monoméricos. Una composición de poliisocianato de este tipo contiene grandes proporciones de isocianatos monoméricos. Estas proporciones se encuentran preferentemente en al menos un 20 % en peso, más preferentemente aún en al menos un 40 % en peso, de manera aún más preferente en al menos un 60 % en peso y de la manera más preferente en al menos un 80 % en peso.

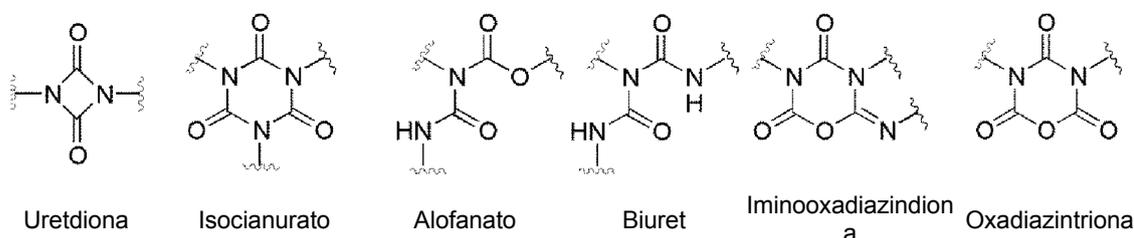
De acuerdo con otra forma de realización especial de la invención, tanto una composición de poliisocianato A pobre en monómeros, como también una rica en monómeros, pueden comprender uno o varios diisocianatos extraños monoméricos. En este caso diisocianato extraño monomérico significa que se diferencia de los poliisocianatos monoméricos, los cuales tienen la mayor proporción de poliisocianatos monoméricos contenidos en la composición de poliisocianato A o los poliisocianatos monoméricos, los cuales se usaron para la preparación de los poliisocianatos monoméricos contenidos en la composición de poliisocianato A. Una adición de diisocianato extraño monomérico puede ser ventajosa para lograr efectos técnicos especiales, como por ejemplo una dureza especial, una elasticidad o elongación deseadas, una temperatura de transición vítrea o viscosidad deseadas, en el procesamiento. Se producen resultados particularmente adecuados para la práctica, cuando la composición de poliisocianato A presenta una proporción de diisocianato extraño monomérico en la composición de poliisocianato A de como mucho un 49 % en peso, en particular de como mucho un 25 % en peso o como mucho un 10 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A. La composición de poliisocianato A presenta preferentemente un contenido de diisocianato extraño monomérico de como mucho un 5 % en peso, preferentemente de como mucho un 2,0 % en peso, de manera particularmente preferente de como mucho un 1,0 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A.

De acuerdo con otra forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, la composición de poliisocianato A puede contener monoisocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato de 1 o isocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato mayor a 2, es decir, con más de dos grupos isocianato por molécula. La adición de monoisocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato de 1 o isocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato mayor a dos ha resultado ventajosa para influir en la densidad de la reticulación y/o en la temperatura de transición vítrea de la materia plástica de poliisocianurato. La funcionalidad de isocianato media de la composición de poliisocianato A es a este respecto mayor a 1, preferentemente mayor a 1,25, en particular mayor a 1,5, de manera particularmente preferente mayor a 1,75 y de manera muy particularmente preferente mayor a 2. La funcionalidad de isocianato media de la composición de poliisocianato A puede calcularse en cuanto que la suma de las funcionalidades de isocianato de todas las moléculas de poliisocianato contenidas en la composición de poliisocianato A se divide por la cantidad de las moléculas de poliisocianato contenidas en la composición de poliisocianato A. Se producen resultados particularmente adecuados para la práctica, cuando la composición de

5 poliiisocianato A presenta una proporción de monoisocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato de 1 o isocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato mayor a dos en la composición de poliiisocianato A de como mucho un 20 % en peso, en particular de como mucho un 15 % en peso o de como mucho un 10 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliiisocianato A. La composición de poliiisocianato A presenta preferentemente un contenido de monoisocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato de 1 o isocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato mayor a 2 de como mucho un 5 % en peso, preferentemente de como mucho un 2,0 % en peso, de manera particularmente preferente de como mucho un 1,0 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliiisocianato A. Preferentemente en la reacción de trimerización de acuerdo con la invención no se usa ningún monoisocianato monomérico con una funcionalidad de isocianato 1 o isocianato monomérico con una funcionalidad de isocianato mayor a 2.

Los poliiisocianatos oligoméricos que aquí se describen se obtienen habitualmente mediante modificación de diisocianatos monoméricos simples alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos o mezclas de este tipo de diisocianatos monoméricos.

15 Los poliiisocianatos oligoméricos pueden presentar de acuerdo con la invención en particular estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona. De acuerdo con una forma de realización de la invención los poliiisocianatos oligoméricos presentan al menos uno de los siguientes tipos de estructura oligomérica o sus mezclas:



20 Sorprendentemente ha podido verse que puede ser ventajoso, usar poliiisocianatos oligoméricos, los cuales representan una mezcla de al menos dos poliiisocianatos oligoméricos, diferenciándose los al menos dos poliiisocianatos oligoméricos en su estructura. La estructura está seleccionada preferentemente del grupo compuesto por estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona o mezclas de al menos dos de éstos. Este tipo de mezclas de partida pueden conducir en particular en comparación con reacciones de trimerización con poliiisocianatos oligoméricos con solo una estructura definida a una influencia en el valor de Tg, lo cual es ventajoso para muchos usos.

25 Preferentemente se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención una composición de poliiisocianato A, la cual consiste en al menos un poliiisocianato oligomérico con estructura de biuret, alofanato, isocianurato y/u iminoxadiazindiona y mezclas de éstos. Preferentemente se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención una composición de poliiisocianato A, la cual comprende como mucho un 20 % en moles, preferentemente como mucho un 10 % en moles, de manera particularmente preferente como mucho un 5 % en moles, de manera muy particularmente preferente como mucho un 2 % en moles y en particular como mucho un 1 % en moles de poliiisocianatos oligoméricos con estructura de uretano, como por ejemplo prepolímeros de uretano. En una forma de realización particularmente preferente de la invención la composición de poliiisocianato A no está sin embargo manteniéndose los límites superiores mencionados anteriormente, por completo libre de grupos uretano y alofanato. La composición de poliiisocianato A comprende preferentemente al menos un 0,1 % en moles de grupos uretano y/o alofanato.

40 De acuerdo con otra con otra forma de realización en el caso de la composición de poliiisocianato A, la cual comprende poliiisocianatos oligoméricos, se trata de una, la cual comprende solo una única estructura oligomérica definida, por ejemplo únicamente o en su mayor parte estructura de isocianurato. Normalmente se presentan en la composición de poliiisocianato A debido a la preparación no obstante siempre varias estructuras oligoméricas diferentes unas junto a otras.

45 En el marco de la presente invención se considera una composición de poliiisocianato A como una composición de poliiisocianato de una única estructura oligomérica definida, cuando la estructura oligomérica está seleccionada del grupo compuesto por estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona en al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, preferentemente al menos el 70 % en moles, de manera particularmente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles, referido respectivamente a la suma de todas las estructuras oligoméricas presentes del grupo, consistente en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliiisocianato A. En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa de esta manera de acuerdo con otra forma de realización una composición de poliiisocianato A de una estructura oligomérica individual definida, estando seleccionada la estructura oligomérica del grupo consistente en uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona.

De acuerdo con otra forma de realización se trata en el caso de los poliisocianatos oligoméricos de aquellos, los cuales presentan principalmente una estructura de isocianurato, y que pueden contener las estructuras mencionadas anteriormente de uretdiona, uretano, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona solo como productos secundarios. De esta manera una forma de realización de la invención prevé el uso de una composición de polímero A de una única estructura oligomérica definida, siendo la estructura oligomérica una estructura de isocianurato y presentándose en al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, preferentemente al menos el 70 % en moles, de manera particularmente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles, referido respectivamente a la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo, consistente en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

También es posible de acuerdo con la invención usar poliisocianatos oligoméricos, los cuales en su mayor medida no presentan estructura de isocianurato, y contienen principalmente al menos uno de los tipos de estructura mencionados anteriormente de uretdiona, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona. De acuerdo con una forma de realización especial de la invención, la composición de poliisocianato A consiste en al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, preferentemente al menos el 70 % en moles, de manera particularmente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles, referido respectivamente a la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo, consistente en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A, en poliisocianatos oligoméricos, los cuales presentan un tipo de estructura seleccionado del grupo compuesto por estructura de uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona.

Otra forma de realización de la invención prevé el uso de una composición de poliisocianato A pobre en isocianuratos, que, referido a la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo, consistente en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A, presenta menos del 50 % en moles, preferentemente menos del 40 % en moles, preferentemente menos del 30 % en moles, de manera particularmente preferente menos del 20 % en moles, 10 % en moles o 5 % en moles de estructuras de isocianurato.

Otra forma de realización de la invención prevé el uso de una composición de poliisocianato A de un único tipo de estructura oligomérica definida, estando seleccionado el tipo de estructura oligomérica del grupo consistente en estructura de uretdiona, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona y presentándose este tipo de estructura en al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, preferentemente el 70 % en moles, de manera particularmente preferente el 80 % en moles, en particular el 90 % en moles, referido a la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo, consistente en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

Las proporciones de estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A pueden calcularse por ejemplo a partir de los espectros ¹³C-NMR del desacoplador de protones integral, dado que las estructuras oligoméricas mencionadas ofrecen señales características, y se refieren respectivamente a la suma de estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

Independientemente del tipo de estructura oligomérica de base (estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona) la composición de poliisocianato A a usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una funcionalidad NCO (media) de > 1,0 a 6,0, preferentemente de 1,5 a 5,0, de manera particularmente preferente de 2,0 a 4,5.

Se producen resultados particularmente adecuados para la práctica, cuando la composición de poliisocianato A a usarse de acuerdo con la invención presenta un contenido de grupos isocianato de 8,0 a 60,0 % en peso. Como particularmente adecuado para la práctica ha resultado, cuando la composición de poliisocianato A a usarse de acuerdo con la invención presenta un contenido de grupos isocianato de 14,0 a 30,0 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A.

Los procedimientos de preparación para poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona se describen por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.

De acuerdo con una forma de realización adicional o alternativa de la invención, la composición de poliisocianato A está definida porque comprende poliisocianatos oligoméricos, los cuales se obtuvieron a partir de poliisocianatos monoméricos independientemente del tipo de reacción de modificación usada manteniéndose un grado de oligomerización del 5 al 90 %, preferentemente del 30 al 75 %, de manera particularmente preferente del 40 al 60 %. Con "grado de oligomerización" ha de entenderse a este respecto el porcentaje de los grupos isocianato presentes originalmente en la mezcla de partida, que se hace reaccionar durante el proceso de preparación de la composición de poliisocianato A formándose estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret,

iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona.

Son compuestos de partida adecuados para los poliisocianatos oligoméricos cualesquiera poliisocianatos oligoméricos, accesibles de diferentes modos, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o gaseosa o por vía libre de fosgenación, como por ejemplo mediante separación de uretano térmica. Se producen resultados particularmente buenos, cuando en el caso de los poliisocianatos monoméricos se trata de diisocianatos monoméricos. Son diisocianatos monoméricos preferentes aquellos, los cuales presentan un peso molecular en el intervalo de 140 a 400 g/mol, con grupos isocianato ligados alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, como por ejemplo, diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de 1,5-pentano (PDI), diisocianato de 1,6-hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano (H12MDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, bis-(isocianato)-norbornano (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiecilohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiecilohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)benceno (xililendiisocianato; XDI), 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metil-etil)-benceno (TMXDI) y bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)-carbonato, 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftalina, así como cualesquiera mezclas de estos diisocianatos. Otros diisocianatos también adecuados se encuentran además de ello, por ejemplo en Justus Liebigs Annalen der Chemie tomo 562 (1949) págs. 75 - 136.

Además de ello pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención también prepolímeros alifáticos o aromáticos que portan grupos finales de isocianato, como por ejemplo prepolímeros de poliéter, poliéster, policarbonato que portan grupos de extremo de isocianato como mono y poliisocianatos en la composición de poliisocianato A.

Los monoisocianatos monoméricos adecuados, los cuales pueden usarse también dado el caso en la composición de poliisocianato A, son por ejemplo n-butilisocianato, n-amilisocianato, n-hexilisocianato, n-heptilisocianato, n-octilisocianato, undecilisocianato, dodecilisocianato, tetradecilisocianato, cetilisocianato, estearilisocianato, ciclopentilisocianato, ciclohexilisocianato, 3- o 4-metilciclohexilisocianato o cualesquiera mezclas de estos monoisocianatos. Como isocianato monomérico con una funcionalidad de isocianato mayor a dos, que puede añadirse dado el caso a la composición de poliisocianato A, se menciona a modo de ejemplo 4-isocianato-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN).

De acuerdo con una forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende como mucho un 80 % en peso, en particular como mucho un 50 % en peso, como mucho un 25 % en peso, como mucho un 10 % en peso, como mucho un 5 % en peso o como mucho un 1 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos aromáticos. Tal como se usa en este caso, "poliisocianato aromático" significa un poliisocianato, el cual presenta al menos un grupo isocianato ligado aromáticamente. Con grupos isocianato ligados aromáticamente se entienden grupos isocianato, los cuales están ligados a un radical de hidrocarburo.

De acuerdo con una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una composición de poliisocianato A, la cual presenta solamente grupos isocianato ligados alifáticamente y/o cicloalifáticamente. Con grupos isocianato ligados aromáticamente se entienden grupos isocianato, los cuales están ligados a un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático.

De acuerdo con otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una composición de poliisocianato A, la cual consiste en uno o en varios poliisocianatos oligoméricos o contiene los mismos, presentando el uno o los varios poliisocianatos oligoméricos solamente grupos isocianato ligados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A consiste en al menos un 55, 70, 80, 85, 90, 95, 98 o 99 % en peso, referido en cada caso al peso de la composición de poliisocianato A, en poliisocianatos oligoméricos, que presentan solamente grupos isocianato ligados alifáticamente y/o cicloalifáticamente. Las pruebas prácticas han mostrado que pueden lograrse resultados particularmente buenos con composiciones de poliisocianato A, en cuyo caso los poliisocianatos oligoméricos solamente presentan grupos isocianato ligados alifática y/o cicloalifáticamente.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una composición de poliisocianato A, la cual consiste en uno o en varios poliisocianatos oligoméricos o contiene los mismos, estando constituidos el uno o los varios poliisocianatos oligoméricos basándose en diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de 1,5-pentano (PDI), diisocianato de 1,6-hexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano (H12MDI) o sus mezclas.

Cuerpo moldeado

5 La materia plástica teñida de acuerdo con la invención se presenta preferentemente como cuerpo moldeado. El concepto "cuerpo moldeado" se refiere en la presente solicitud a un cuerpo, cuya extensión en cada una de las tres dimensiones es de al menos 1 mm, preferentemente de al menos 2 mm, de manera más preferente adicionalmente en al menos dos de las tres dimensiones de al menos 20 mm y de la forma más preferente en al menos dos de las tres dimensiones de 50 mm.

Colorante

10 Un "colorante" en el sentido de la presente solicitud de patente es cualquier compuesto, el cual sea adecuado para dar un color a la composición de poliisocianato A reticulada, el cual de desvíe del color de la composición de poliisocianato A reticulada en ausencia del colorante. Los colorantes pueden ser solubles en la composición de poliisocianato A, de acuerdo con la invención se presentan no obstante como partículas no solubles. Éstas últimas se denominan en esta solicitud también como "pigmentos". Los pigmentos tienen un diámetro de como máximo 200 μm , preferentemente de como máximo 100 μm , más preferentemente aún de como máximo 10 μm , y de la manera más preferente de como máximo 5 μm . Los diámetros de partícula se determinan preferentemente mediante microscopía óptica o de electrones.

15 De acuerdo con la invención es necesario mezclar el pigmento antes de la reticulación catalítica de la composición de poliisocianato A de tal manera con ésta, que éste se encuentre distribuido en ella de forma uniforme y permita de esta manera una coloración uniforme de la materia plástica resultante debido a la reticulación. Los pigmentos se dispersan en la composición de poliisocianato A. En este caso se usan, en caso de ser necesario, agentes de dispersión conocidos por el experto. La materia plástica teñida contiene preferentemente el pigmento en una cantidad en un intervalo de 0,01 a 20 % en peso, o preferentemente en un intervalo de 0,05 a 15 % en peso, o preferentemente en un intervalo de 0,1 a 10 % en peso, o preferentemente en un intervalo de 0,2 a 4 % en peso, referido al peso total de la materia plástica teñida.

20 En una forma de realización preferente el pigmento es un pigmento inorgánico, por ejemplo un polvo metálico (aluminio, cobre, latón α), un pigmento de la clase de los pigmentos magnéticos (por ejemplo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3) u otros óxidos como por ejemplo dióxido de titanio, hidrato de óxido, sulfuros, sulfatos, carbonatos y silicatos de los metales de transición. Este pigmento inorgánico es preferentemente negro de humo o sulfuro de zinc.

25 En otra forma de realización preferente de la presente invención el pigmento es un pigmento orgánico. Este pigmento orgánico puede ser un pigmento natural o sintético.

30 En otra forma de realización preferente se mezclan colorantes orgánicos solubles y colorantes orgánicos no solubles y/o inorgánicos (pigmentos) para la preparación de las materias plásticas de acuerdo con la invención basadas en poliisocianatos reticulados.

Propiedades de la materia plástica de acuerdo con la invención

35 De acuerdo con una forma de realización del material compuesto de acuerdo con la invención, el contenido de nitrógeno de la composición de poliisocianato A reticulada, con esto se hace referencia a la totalidad del nitrógeno ligado o contenido en ésta, dividido por una cantidad total de polímero (ambos referidos al peso), es de al menos 9 % en peso, preferentemente de al menos el 10 % en peso, de manera particularmente preferente de al menos el 11 % en peso, superior al 12 % en peso, superior al 13 y superior al 14 % en peso o superior al 15 % en peso y de la forma más preferente superior al 16 % en peso.

40 El contenido de nitrógeno de la materia plástica puede determinarse con la ayuda del dispositivo de análisis elemental "vario EL cube" de la empresa Elementar Americas, INC. A este respecto se raspa una pequeña parte del material de la materia plástica y se analiza en el dispositivo de análisis. De una parte de la muestra extraída se determina en primer lugar el contenido de materiales inorgánicos, no combustibles, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1172, procedimiento A.

45 De acuerdo con otra forma de realización de la materia plástica teñida de acuerdo con la invención, el contenido de carbono de la composición de poliisocianato A reticulada, que se presenta de forma ligada en grupos isocianato, es referido al contenido de carbono total de la matriz de polímero de al menos 8 %, preferentemente de al menos 10 %, de manera particularmente preferente al menos 12 %, mayor a 15 %, mayor a 17 % y mayor a 19 % o mayor a 20 % y de la manera más preferente mayor al 23 %.

50 La proporción de carbono ligada en grupos isocianurato puede calcularse por ejemplo a partir de espectros ^{13}C -NMR del desacoplador de protones integral (MAS-NMR, NMR de cuerpo sólido), dado que los átomos de carbono ofrecen en correspondencia con su enlace señales características, y se refieren a la suma de todas las señales de carbono presentes.

55 En otra forma de realización preferente la concentración total de uretanos, alofanatos, alcoholes, aminas, tioles, tiouretanos, tioalofanatos y biurets en la resina del material compuesto es referida a la composición de poliisocianato A usada de entre 0,1 % en peso y 20 % en peso.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, en la composición de poliisocianato A reticulada la proporción de la suma de todos los átomos de carbono ligados en grupos isocianurato e iminooxadiazindiona y la suma de todos los átomos de carbono ligados en uretanos, alofanatos, tioles, tiouretanos, tialofanatos y biurets en la composición de poliisocianato A usada es de entre 500 y 1, preferentemente de entre 300 y 1, de manera más preferente de entre 100 y 1, en particular de entre 50 y 1 y de la manera más preferente de entre 25 y 1.

Las proporciones de estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A reticulada pueden calcularse por ejemplo a partir de los espectros ¹³C-NMR del desacoplador de protones integral, dado que las estructuras oligoméricas mencionadas ofrecen señales características. Se refieren respectivamente a la suma de estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

En otra forma de realización de la invención la concentración total de uretanos, alofanatos, alcoholes, aminas, tioles, tiouretanos, tialofanatos, ureas y biurets es en relación con la composición de poliisocianato A reticulada en la materia plástica teñida de acuerdo con la invención, de entre 20 % en peso y 0,1 % en peso, preferentemente de entre 10 % en peso y 0,1 % en peso y en particular de entre 5 % en peso y 0,1 % en peso.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención la materia plástica basada en poliisocianatos reticulados tiene un punto de cristalización el cual es \leq al punto de cristalización de la materia plástica no teñida basada en poliisocianatos reticulados.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención la materia plástica basada en poliisocianatos reticulados tiene una densidad la cual es \geq a la densidad de la materia plástica no teñida basada en poliisocianatos reticulados.

20 Aditivos

Las materias plásticas de poliisocianurato que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan ya como tales, es decir, sin adición de correspondientes agentes auxiliares y aditivos, por una muy buena resistencia a la luz o a las condiciones climáticas. Aún así la materia plástica de acuerdo con la invención puede presentar no obstante también aditivos habituales. Forman parte de éstos entre otros, estabilizantes como antioxidantes, agentes fotoprotectores, estabilizadores de UV, antiestáticos, blanqueantes ópticos, eliminadores de agua y ácidos, aditivos tensioactivos, agentes antiespumantes, agentes de dilatación, aditivos de reología, agentes de nucleación, reforzadores de la transparencia, agentes retardadores de llama y agentes ignífugos, agentes de carga, desactivadores de metal, aditivos de deslizamiento, agentes desmoldeadores y de deslizamiento como monoestearato de glicerina y estearato de calcio, ácido nervónico, así como plastificantes, agentes propulsores (gases, agentes disolventes de fácil evaporación, como pentano o agentes propulsores químicos, como azocarbonamida, hidrazida del ácido bencenosulfónico y azobisisobutironitrilo (AIBN)).

Estos agentes auxiliares y aditivos, excluidos los agentes ignífugos, se presentan habitualmente en una cantidad de menos de 30 % en peso, preferentemente de menos de 10 % en peso, de manera particularmente preferente de hasta el 3 % en peso, referido a la composición de poliisocianato A), en la materia plástica de poliisocianurato. Los agentes ignífugos se presentan habitualmente en cantidades de como mucho 70 % en peso, preferentemente de como mucho 50 % en peso, de manera particularmente preferente de como mucho 30 % en peso, calculado como cantidad total de agentes ignífugos usados referido al peso total de la composición de poliisocianato A), en la materia plástica de poliisocianurato.

Los estabilizadores de UV pueden seleccionarse preferentemente del grupo consistente en derivados de piperidina, como por ejemplo 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-1-4-piperidinil)-sebacato, bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-suberato, bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-dodecandioato; derivados de benzofenona, como por ejemplo, 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-4-metoxi-, 2-hidroxi-4-octoxi-, 2-hidroxi-4-dodeciloxi- o 2,2'-dihidroxi-4-dodeciloxibenzofenona; derivados de benzotriazol, como por ejemplo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*terc*-pentilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-(1-metil-1-feniletil)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, isooctil-3-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilpropionato), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol; oxalanilida, como por ejemplo, 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxioxalanilida; ésteres de ácido salicílico, como por ejemplo, éster fenílico de ácido salicílico, éster fenílico de 4-*terc*-butilo de ácido salicílico, éster fenílico de 4-*terc*-octilo de ácido salicílico; derivados de éster de ácido cinámico, como por ejemplo, éster metílico del ácido cinámico α -ciano- β -metil-4-metoxi, éster butílico del ácido cinámico α -ciano- β -metil-4-metoxi, éster etílico del ácido cinámico α -ciano- β -fenilo, éster octílico del ácido cinámico α -ciano- β -fenilo; y derivados de éster malónico, como por ejemplo, éster dimetílico del ácido malónico 4-metoxibenzilideno, éster dietílico del ácido malónico 4-metoxibenzilideno, éster dimetílico del ácido malónico 4-butoxi-benzilideno. Estos agentes estabilizadores de la luz preferentes pueden usarse tanto individualmente, como también en combinaciones cualesquiera entre sí.

Son estabilizadores de UV particularmente preferentes para las materias plásticas de poliisocianurato que pueden

prepararse de acuerdo con la invención aquellos, los cuales absorben por completo radiación con una longitud de onda de < 400 nm. Forman parte de estos por ejemplo los mencionados derivados de benzotriazol. Son estabilizadores de UV muy particularmente preferentes 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y/o 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol.

- 5 Dado el caso se añaden uno o varios de los estabilizadores de UV mencionados a modo de ejemplo, a la composición de poliisocianato A) preferentemente en cantidades de 0,001 a 3,0 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,01 a 2 % en peso, calculado como cantidad total de estabilizadores de UV usados referido al peso total de la composición de poliisocianato A).

- 10 Son antioxidantes adecuados preferentemente fenoles impedidos estéricamente, los cuales pueden seleccionarse preferentemente del grupo consistente en vitamina E, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (lonol) y derivados de ellos, pentaeritrito-tetrakis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato), octadecil-3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato, trietilen-glicol-bis(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-*terc*-butilfenol) y 2,2'-tiodietil-bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato]. Éstos pueden usarse en caso de necesidad tanto individualmente, como también en combinaciones cualesquiera entre sí.

- 15 Los antioxidantes se utilizan preferentemente en cantidades de 0,01 a 3,0 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,02 a 2,0 % en peso, calculado como cantidad total de antioxidantes usados referido al peso total de la composición de poliisocianato A).

Las formulaciones de acuerdo con la invención, a excepción de las reducidas cantidades de agentes disolventes de catalizador que dado el caso también se usan, pueden estar libres de agentes disolventes.

- 20 Como agentes auxiliares y aditivos adicionales pueden añadirse finalmente también agentes desmoldeadores.

- En el caso de estos se trata preferentemente de los agentes tensioactivos no iónicos que contienen unidades de perfluoroalquilo o polixiloxanos conocidos como agentes desmoldeadores, sales de alquilamonio cuaternarias, como por ejemplo cloruro de trimetiletilamonio, cloruro de trimetilestearilamonio, cloruro de dimetiletilcetilamonio, cloruro de trietildodecilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio y cloruro de dietilciclohexildodecilamonio, mono y dialquifosfatos ácidos, así como trialquifosfatos con 2 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, como por ejemplo etilfosfato, dietilfosfato, isopropilfosfato, diisopropilfosfato, butilfosfato, dibutilfosfato, octilfosfato, dioctilfosfato, isodecilfosfato, diisodecilfosfato, dodecilfosfato, didodecilfosfato, tridecanolfosfato, bis(tridecanol)-fosfato, estearilfosfato, diestearilfosfato, ceras, como por ejemplo cera de abejas, cera de Montana u oligómeros de polietileno, sales metálicas y ésteres de ácidos oleicos y grasos como estearato de bario, estearato de calcio, estearato de zinc, estearato y laurato de glicerina, ésteres de alcoholes alifáticos ramificados y no ramificados con 4 a 36 átomos de carbono en el radical alquilo y mezclas cualesquiera de estos agentes desmoldeadores.
- 25
- 30

Son agentes desmoldeadores particularmente preferentes los mencionados ésteres de ácidos grasos y sus sales, así como mono y dialquifosfatos ácidos, de manera muy particularmente preferente aquellos con 8 a 36 átomos de carbono en el radical alquilo.

- 35 Los agentes desmoldeadores internos se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención dado el caso preferentemente en cantidades de 0,01 a 15,0 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,02 a 10,0 % en peso, en particular de 0,02 a 5,0 % en peso, calculado como cantidad total de agentes desmoldeadores internos usados referido al peso total de la composición de poliisocianato A).

Reticulación

- 40 La "reticulación" de la composición de poliisocianato A es un procedimiento, en el cual reaccionan los grupos isocianato contenidos en la composición de poliisocianato A, formándose estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona, entre sí o con grupos uretano ya presentes. En este caso se consumen en la composición de poliisocianato A los grupos isocianato presentes inicialmente. Mediante la configuración de los grupos mencionados previamente se reticulan los poliisocianatos monoméricos y oligoméricos contenidos en la composición
- 45 de poliisocianato A. Resulta la materia plástica de acuerdo con la invención. Preferentemente se usa para la aceleración de la reticulación al menos uno de los catalizadores definidos más abajo en esta solicitud.

- Dado que la formación de isocianurato se ve acompañada en dependencia del catalizador usado a menudo de reacciones secundarias, por ejemplo la dimerización dando lugar a estructuras de uretdiona o la trimerización formándose iminoxadiazindionas (llamados trimerizados asimétricos) y en caso de la presencia de grupos uretano
- 50 en el poliisocianato de partida de reacciones de alofanatización, en el marco de la presente invención los conceptos "trimerización" y "reticulación" han de representar sinónimos para estas reacciones secundarias que tienen lugar adicionalmente.

- El endurecimiento de la composición de poliisocianato A conduce a que las proporciones de nitrógeno ligadas en las estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminoxadiazindiona se sumen dando lugar a preferentemente el 60 %, de manera más preferente aún al menos el 65 %, en particular preferentemente al menos el 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % y de la manera más preferente al menos al 95 % de la cantidad de nitrógeno total de la composición de
- 55

poliisocianato A. Aquí ha de tenerse en consideración que de acuerdo con la invención solo ha de estar presente una de las estructuras mencionadas anteriormente y que en dependencia del tipo de catalizador de reticulación seleccionado pueden faltar también por completo una o varias de las estructuras mencionadas anteriormente.

5 En una forma de realización de la invención está ligado por lo tanto al menos el 60 %, de manera más preferente aún al menos el 65 %, en particular preferentemente al menos el 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % y de la manera más preferente al menos el 95 % de la cantidad de nitrógeno total de la composición de poliisocianato A tras el endurecimiento en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminooxadiazindiona.

10 La reacción de reticulación conduce preferentemente a que como máximo un 20 %, preferentemente como máximo un 10 %, de manera particularmente preferente como máximo un 5 %, de manera muy particularmente preferente como máximo un 2 % y en particular como máximo un 1 % del contenido de nitrógeno total de la composición de poliisocianato A se presente en grupos uretano y/o alofanato.

En una forma de realización particularmente preferente de la invención la composición de poliisocianato A endurecida no está sin embargo libre por completo de grupos uretano y alofanato. Preferentemente contiene por esta razón al menos un 0,1 % de grupos uretano y/o alofanato en relación con el contenido de nitrógeno total.

15 De acuerdo con una forma de realización particular, reticulación significa sin embargo que se catalizan sobre todo ciclotrimerizaciones de al menos 50 %, preferentemente al menos 60 %, de manera particularmente preferente al menos 70 %, en particular al menos 80 % y de manera muy particularmente preferente al menos 90 % de los grupos isocianato presentes en la composición de poliisocianato A, dando lugar a unidades de estructura de isocianurato. De esta manera en la materia plástica terminada están ligadas correspondientes proporciones del nitrógeno presente
20 inicialmente en la composición de poliisocianato A, en estructuras de isocianurato. Las reacciones secundarias, en particular aquellas dando lugar a estructuras de uretdiona, alofanato, y/o iminooxadiazindiona se producen no obstante habitualmente y pueden aprovecharse incluso de manera precisa, para influir por ejemplo ventajosamente en la temperatura de transición vítrea (T_g) de la materia plástica obtenida. El contenido de grupos uretano y/o alofanato definido arriba existe sin embargo preferentemente también en esta forma de realización.

25 **Catalizador**

Son catalizadores adecuados para la preparación de la materia plástica teñida de acuerdo con la invención en principio todos los compuestos, los cuales aceleran la trimerización de grupos isocianato dando lugar a estructuras de isocianurato.

30 Dado que la formación de isocianurato se ve acompañada en dependencia del catalizador usado a menudo de reacciones secundarias, por ejemplo la dimerización dando lugar a estructuras de uretdiona o la trimerización formándose iminooxadiazindionas (llamados trimerizados asimétricos) y en caso de la presencia de grupos uretano en el poliisocianato de partida de reacciones de alofanatización, en el marco de la presente invención el concepto "trimerización" ha de representar un sinónimo también para estas reacciones que tienen lugar adicionalmente.

35 De acuerdo con una forma de realización particular, trimerización significa sin embargo que se catalizan sobre todo ciclotrimerizaciones de al menos 50 %, preferentemente al menos 60 %, de manera particularmente preferente al menos 70 %, en particular al menos 80 %, de los grupos isocianato presentes en la composición A), dando lugar a unidades de estructura de isocianurato. Las reacciones secundarias, en particular aquellas dando lugar a estructuras de uretdiona, alofanato, y/o iminooxadiazindiona se producen no obstante habitualmente y pueden aprovecharse incluso de manera precisa, para influir por ejemplo ventajosamente en el valor de T_g de la materia plástica de
40 poliisocianurato obtenida.

45 Son catalizadores adecuados por ejemplo aminas terciarias simples, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina o N,N'-dimetilpiperazina. Son catalizadores adecuados también las hidroxialquilaminas terciarias descritas en el documento GB-A 2 221 465, como por ejemplo trietanolamina, N-metil-dietanolamina, dimetiletanolamina, N-isopropildietanolamina y 1-(2-hidroxiethyl)pirrolidina, o los sistemas de catalizador conocidos del documento GB-A 2 222 161, consistentes en mezclas de aminas bicíclicas terciarias, como por ejemplo DBU, con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular simples.

50 Como catalizadores de trimerización se adecuan también múltiples diferentes compuestos metálicos, de esta manera por ejemplo, los octoatos y naftenatos descritos como catalizadores en el documento DE-A 3 240 613, de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, circonio, cerio o plomo o sus mezclas con acetatos de litio, sodio, potasio, calcio o bario, las sales de sodio y potasio conocidas del documento DE-A 3 219 608, de ácidos alcanocarboxílicos lineales o ramificados, con hasta 10 átomos de C, como por ejemplo ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprínico y ácido undecilénico, Las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos conocidas del documento EP-A 0 100 129, de ácidos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos mono y policarbónicos con 2 a 20 átomos de C, como por ejemplo benzoato de sodio o de potasio, los
55 fenolatos alcalinos conocidos de los documentos GB-A 1 391 066 y GB-A 1 386 399, como por ejemplo fenolato de sodio o de potasio, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, alcoholatos y fenolatos alcalinos y alcalinotérreos conocidos del documento GB-A 0 809 809, las sales de metales alcalinos de compuestos enolizables, así como sales de metales de ácidos carbónicos débiles alifáticos o cicloalifáticos, como por ejemplo, metóxido de sodio, acetato de sodio, acetato

de potasio, éster acetoacético de sodio, hexanoato de plomo-2-etilo y naftenato de plomo, los compuestos de metal alcalino básicos, conocidos de los documentos EP-A 0 056 158 y EP-A 0 056 159, complejados con éteres de corona o alcoholes de poliéter, como por ejemplo carboxilatos de sodio o de potasio complejados, la sal de potasio-pirrolidinona conocida del documento EP-A 0 033 581, el compuesto complejo de uno o de varios núcleos de titanio, circonio y/o hafnio conocido de la solicitud EP-A 2 883 895 (EP 13 196 508.9), como por ejemplo tetra-n-butilato de circonio, tetra-2-etilhexanoato de circonio y tetra-2-etilhexilato de circonio, así como compuestos de estaño del tipo descrito en European Polymer Journal, vol. 16, 147 - 148 (1979), como por ejemplo dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de difenilestaño, trifenilestanano, acetato de tributilestaño, óxido de tributilestaño, dioctato de estaño, dibutil(dimetoxi)estanano e imidazolato de tributilestaño.

Otros catalizadores de trimerización adecuados son por ejemplo los hidróxidos de amonio cuaternarios conocidos de los documentos DE-A 1 667 309, EP-A 0 013 880 y EP-A 0 047 452, como por ejemplo hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de N,N-dimetil-N-dodecil-N-(2-hidroxietil)amonio, hidróxido de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-(2,2'-dihidroximetilbutil)amonio e hidróxido de 1-(2-hidroxietil)-1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (monoadducto de óxido de etileno y agua en 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano), los hidróxidos de hidroxialquilamonio cuaternarios conocidos de los documentos EP-A 0 003 765 o EP-A 0 010 589, como por ejemplo hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)-amonio, los carboxilatos de trialkilhidroxialquilamonio conocidos de los documentos DE-A 2 631 733, EP-A 0 671 426, EP-A 1 599 526 y US-B 4,789,705, como por ejemplo benzoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio-p-*terc*-butil y hexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio-2-etilo, los carboxilatos de bencilamonio cuaternarios conocidos del documento EP-A 1 229 016, como por ejemplo pivalato de N-bencilo-N,N-dimetil-N-etilamonio, hexanoato de N-bencilo-N,N-dimetil-N-etilamonio-2-etilo, hexanoato de N-bencilo-N,N,N-tributilamonio-2-etilo, hexanoato de N,N-dimetil-N-etil-N-(4-metoxi-bencilo)amonio-2-etilo o pivalato de N,N,N-tributil-N-(4-metoxibencilo)amonio, los α -hidroxicarboxilatos de amonio tetrasustituidos conocidos del documento WO 2005/087828, como por ejemplo lactato de tetrametilamonio, los fluoruros de amonio o de fosfonio cuaternarios conocidos de los documentos EP-A 0 339 396, EP-A 0 379 914 y EP-A 0 443 167, como por ejemplo fluoruros de N-metil-N,N,N-trialquilamonio con C₈-C₁₀ radicales alquilo, fluoruro de N,N,N,N-tetra-n-butilamonio, fluoruro de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio, fluoruro de tetrametilfosfonio, fluoruro de tetraetilfosfonio o fluoruro de tetra-n-butilfosfonio, los polifluoruros de amonio y fosfonio cuaternarios conocidos de los documentos EP-A 0 798 299, EP-A 0 896 009 y EP-A 0 962 455, como por ejemplo polifluoruro de hidrógeno de bencilo-trimetilamonio, los carbonatos de alquilo de tetraalquilmonio conocidos del documento EP-A 0 668 271, que pueden obtenerse mediante reacción de aminas terciarias con carbonatos de dialquilo, o carbonatos de alquilo cuaternarios de amonio estructurados de betaina, los bicarbonatos de amonio cuaternarios conocidos del documento WO 1999/023128, como por ejemplo bicarbonato de colina, las sales de amonio cuaternarias que pueden obtenerse de aminas terciarias y ésteres de actuación alquilante de ácidos del fósforo que se conocen del documento EP-A 0 102 482, como por ejemplo productos de reacción de trietilamina, DABCO o N-metil morfolina con éster de dimetilo del ácido metanofosfónico, o las sales de amonio tetrasustituidas de lactamas conocidas del documento WO 2013/167404, como por ejemplo caprolactamato de triocetilamonio o caprolactamato dodeciltrimetilamonio.

Otros catalizadores de trimerización adecuados se encuentran por ejemplo en J. H. Saunders und K. C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, p. 94 y siguientes (1962) y la bibliografía que allí se cita.

Los catalizadores pueden usarse tanto individualmente, como también en forma de cualesquiera mezclas entre sí.

Los catalizadores preferentes son compuestos metálicos del tipo que se ha mencionado anteriormente, en particular carboxilatos y alcoholatos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o circonio, así como compuestos de estaño orgánicos del tipo mencionado.

Son catalizadores de trimerización particularmente preferentes las sales de sodio y de potasio de ácidos carbónicos alifáticos con de 2 a 20 átomos de C, así como compuestos de estaño sustituidos alifáticamente.

Son catalizadores de trimerización muy particularmente preferentes el acetato de potasio, el dioctato de estaño y/o el óxido de tributilestaño.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, la trimerización catalítica se produce en presencia de un catalizador de trimerización, comprendiendo el catalizador de trimerización preferentemente al menos una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el catalizador de trimerización comprende como sal de metal alcalino acetato de potasio y/o un poliéter, en particular un glicol de polietileno.

El catalizador de trimerización se usa en general en una concentración referida a la cantidad de la composición de poliisocianato A usada, de 0,0005 a 15,0 % en peso, preferentemente de 0,05 a 13,0 % en peso, o preferentemente de 0,1 a 10,0 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,2 a 5,0 % en peso, de manera muy particularmente preferente de 0,5 a 3,0 % en peso.

Los catalizadores, en caso de ser necesario, pueden disolverse para la mejora de su capacidad de mezcla con la composición de poliisocianato A en agentes disolventes adecuados, preferentemente no reactivos con isocianato. Éstos son conocidos por el experto.

Agentes de carga

La materia plástica teñida basada en poliisocianato reticulado contiene al menos un 5 % en peso de un agente de carga en forma de fibras referido a la suma del peso total de la composición de poliisocianato A, colorante y agente de carga en forma de fibras.

- 5 Los agentes de carga en forma de fibras adecuados son por ejemplo todas las fibras inorgánicas, fibras orgánicas, fibras naturales o sus mezclas, conocidas por el experto.

Como agentes de carga en forma de fibras se entienden materiales, cuya proporción de aspecto, es decir, la longitud dividida por el diámetro, es mayor a 5, preferentemente mayor a 20, en particular mayor a 50 y de manera particularmente preferente mayor a 100.

- 10 Son ejemplos de fibras inorgánicas adecuadas de acuerdo con la invención, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de basalto, fibras de boro, fibras de cerámica, fibras cortas monocristal, fibras de ácido silícico. Son ejemplos de fibras orgánicas adecuadas de acuerdo con la invención, fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras de nailon, así como fibras de metacrilato. Son ejemplos de fibras naturales adecuadas de acuerdo con la invención fibras de lino o de cáñamo, fibras de madera, fibras de celulosa, así como fibras de sisal.

15 **Procedimiento**

En otra forma de realización la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una materia plástica teñida basada en poliisocianatos reticulados comprendiendo los pasos de procedimiento

- a) mezclar la composición de poliisocianato A con al menos un pigmento, al menos un agente de carga en forma de fibras con una proporción de aspecto de al menos 100 y al menos un catalizador de reticulación; y
- 20 b) reticulación catalítica de la composición de poliisocianato A dando lugar a la materia plástica teñida, sumándose al final de la reticulación catalítica las proporciones de nitrógeno ligadas en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminoxadiazindiona dando lugar a al menos un 60 % del contenido de nitrógeno total de la composición de poliisocianato A.

- 25 La materia plástica resultante es preferentemente una materia plástica de isocianurato. Una "materia plástica de isocianurato" es una materia plástica tal como se describe arriba en esta solicitud, la cual se caracteriza por la presencia de grupos isocianurato.

Como catalizadores para el procedimiento de acuerdo con la invención se adecuan en particular todos los catalizadores descritos en esta solicitud.

- 30 La reticulación catalítica se produce preferentemente en un intervalo de temperaturas de entre 30 y 250 °C. Se finaliza en gran medida preferentemente en como mucho 6 horas. "Se finaliza en gran medida" significa que al menos un 80 % de los grupos isocianurato con capacidad de reacción presentes en la composición de poliisocianato A al inicio del paso de procedimiento a) se agotaron.

Los siguientes ejemplos de realización sirven para ilustrar la invención. No han de limitar en ninguna medida el ámbito de protección de las reivindicaciones.

35 **Ejemplos**

Indicaciones generales:

En los ejemplos han de entenderse todas las indicaciones de porcentajes, siempre y cuando no se indique otra cosa, como porcentajes en peso.

- 40 La temperatura de entorno predominante en el momento de la realización de la prueba de 23 °C se denomina como RT (del alemán Raumtemperatur, temperatura ambiente).

Métodos de medición:

Los métodos enumerados a continuación para la determinación de los correspondientes parámetros se usaron para llevar a cabo o evaluar los ejemplos y son también los métodos para la determinación de los parámetros relevantes de acuerdo con la invención en general.

45 **Determinación de los pasos de fase mediante DSC:**

- 50 Los pasos de fase de determinaron mediante DSC (Differential Scanning Calorimetry, calorimetría de barrido diferencial) con un Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Gießen, DE) en correspondencia con DIN EN 61006. Un calibrado se llevó a cabo mediante la temperatura de inicio de fusión de indio y plomo. Se pesaron 10 mg de sustancia en capsulas normales. La medición se llevó a cabo mediante calentamientos de -50 °C a +200 °C con una velocidad de calentamiento de 20 K/min con enfriamiento posterior con una velocidad de enfriamiento de 320 K/min. El

enfriamiento se produjo mediante nitrógeno líquido. Como gas de enjuague se usó nitrógeno. Los valores indicados se basan respectivamente en la evaluación de la curva de calentamiento 1, dado que en el caso de los sistemas relativos examinados, debido a la carga por temperatura en la DSC son posibles modificaciones en la muestra en el procedimiento de medición a altas temperaturas. Las temperaturas de fusión T_m se obtuvieron a partir de las temperaturas en los máximos de las curvas de flujo de calor. La temperatura de transición vítrea T_g se obtuvo a partir de la temperatura a mitad de altura de una etapa de transición vítrea.

Determinación de espectros infrarrojos:

Los espectros infrarrojos se midieron en un espectrómetro FT-IR equipado con una unidad ATR de la empresa Bruker.

Compuestos de partida:

10 Poliisocianato A1: Desmodur® N 3600 es un trimerizado de HDI (funcionalidad NCO >3) con un contenido de NCO de 23,0 % en peso de la empresa Covestro Deutschland AG. La viscosidad es de aproximadamente 1200 mPas a 23 °C (DIN EN ISO 3219/A.3). Antes del uso el material se desgasificó en vacío.

Se adquirió polietilenglicol (PEG) 400 con una pureza de > 99 % en peso de la empresa ACROS y antes del uso se secó y se desgasificó en vacío.

15 Se adquirió acetato de potasio con una pureza de > 99 % en peso de la empresa ACROS.

Como colorantes se usaron las siguientes sustancias:

- negro de humo (Printex® G de la empresa Orion Engineered Carbons)
- colorantes orgánicos (Makrolex® Green 5B de la empresa Lanxess), un colorante de antraquinona
- sulfuro de zinc en medio de portador (UPL-10478 de la empresa Chromaflo)

20 **Preparación de la solución de catalizador KI:**

Se agitó acetato de potasio (5,0 g) en PEG 400 (95,0 g) a RT durante tanto tiempo, hasta que todo estuvo disuelto. Se obtuvo de esta manera una solución al 5 % en peso de acetato de potasio en PEG 400 (KI) y se usó sin más tratamiento como catalizador de trimerización.

Preparación de la pasta coloreada:

25 Se incorporaron respectivamente 25 g de los colorantes en 75 g de poliisocianato A1 y se dispersaron en un Speedmixer DAC 150.1 FVZ de la empresa Hauschild a 2750 min⁻¹ durante 5 min. UPL-10478 se usó tal como obtenido sin dispersión en poliisocianato A1.

Preparación de los poliisocianuratos teñidos:

30 La mezcla de reacción se produjo mediante mezcla de 38,4 g de poliisocianato A1 con 1,6 g de solución de catalizador a 23 °C durante 3 min en un Speedmixer DAC 150.1 FVZ de la empresa Hauschild a 2750 min⁻¹. Ésta se mezcló entonces con una correspondiente cantidad de pasta coloreada, se vertió para la reticulación en un molde adecuado y a continuación se reticuló durante 5 min a 180 °C en el horno.

Ejemplo de realización 1:

35 Tal como se ha descrito arriba, se mezclaron 40 g de la mezcla de reacción con 2 g de una pasta coloreada basada en Printex® G y poliisocianato A1 y se endurecieron en el horno. Se obtuvo una materia plástica teñida en negro homogénea con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 100 °C. El rendimiento fue de > 90 % (determinado mediante espectroscopia IR, reducción de la banda de NCO a 2270 cm⁻¹).

Ejemplo de realización 2:

40 Tal como se ha descrito arriba, se mezclaron 40 g de la mezcla de reacción con 2 g de una pasta coloreada basada en Makrolex® Green 5B y poliisocianato A1 y se endurecieron en el horno. Se obtuvo una materia plástica teñida en verde homogénea con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 100 °C. El rendimiento fue de > 90 % (determinado mediante espectroscopia IR, reducción de la banda de NCO a 2270 cm⁻¹).

Ejemplo de realización 3:

45 Tal como se ha descrito arriba, se mezclaron 40 g de la mezcla de reacción con 2 g de la pasta coloreada UPL-10478 y se endurecieron en el horno. Se obtuvo una materia plástica teñida en blanco homogénea con una temperatura de transición vítrea T_g de aproximadamente 95 °C. El rendimiento fue de > 90 % (determinado mediante espectroscopia IR, reducción de la banda de NCO a 2270 cm⁻¹).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Materia plástica teñida que puede obtenerse mediante reticulación catalítica de una composición de poliisocianato A en presencia de al menos un pigmento, caracterizada por que (i) la materia plástica comprende al menos un 5 % en peso de un agente de carga en forma de fibras con una proporción de aspecto de al menos 100 referida a la suma de los pesos de composición de poliisocianato A, pigmento y agente de carga en forma de fibras; y (ii) las proporciones de nitrógeno ligadas en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminoxadiazindiona se suman dando lugar a al menos el 60 % del contenido de nitrógeno total de la composición de poliisocianato A.
- 10 2. Materia plástica teñida de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que al menos un 8 % en peso del carbono contenido en la composición de poliisocianato A se presenta ligado en grupos isocianurato.
- 15 3. Materia plástica teñida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la proporción de la suma de todos los átomos de carbono ligados en grupos isocianurato e iminoxadiazindiona y la suma de todos los átomos de carbono ligados en uretanos, alofanatos, tioles, tiouretanos, tioalofanatos, ureas y biurets en la matriz de polímero endurecida del material compuesto de acuerdo con la invención se encuentra entre 500 y 1.
- 20 4. Materia plástica teñida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el pigmento es negro de humo o sulfuro de zinc.
- 25 5. Materia plástica teñida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 con un punto de cristalización determinado de acuerdo con DIN EN 61006, que es \leq al punto de cristalización de la materia plástica no teñida basada en poliisocianatos reticulados.
- 30 6. Materia plástica teñida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 con una densidad, la cual es \geq a la densidad de la materia plástica no teñida basada en poliisocianatos reticulados.
7. Materia plástica teñida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, conteniendo la materia plástica el pigmento en una cantidad en un intervalo de 0,05 a 20 % en peso, referido al peso total de la materia plástica teñida.
8. Cuerpo moldeado producido a partir de la materia plástica teñida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Procedimiento para la preparación de una materia plástica teñida basada en poliisocianatos reticulados comprendiendo los pasos de procedimiento
 - a) mezclar la composición de poliisocianato A con al menos un pigmento, al menos un agente de carga en forma de fibras con una proporción de aspecto de al menos 100 y al menos un catalizador de reticulación; y
 - b) reticulación catalítica de la composición de poliisocianato A dando lugar a la materia plástica teñida, sumándose al final de la reticulación catalítica las proporciones de nitrógeno ligadas en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminoxadiazindiona dando lugar a al menos un 60 % del contenido de nitrógeno total de la composición de poliisocianato A.