

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 524**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/EP2012/054938**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130672**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12710498 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2688934**

54 Título: **Productos preimpregnados de poliuretano estables al almacenaje y cuerpos moldeados, producidos a partir de los mismos, de composición de poliuretano con componentes resínicos líquidos**

30 Prioridad:

25.03.2011 DE 102011006163

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

03.06.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SPYROU, EMMANOUIL;
SCHMIDT, FRIEDRICH GEORG;
LANGKABEL, EIKE;
CIELASZYK, KATHARINA;
REEMERS, SANDRA;
LOESCH, HOLGER;
GOLLAN, ELKE y
GRAMMENOS, MARINA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 764 524 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

Productos preimpregnados de poliuretano estables al almacenaje y cuerpos moldeados, producidos a partir de los mismos, de composición de poliuretano con componentes resínicos líquidos

5 La invención se refiere a productos preimpregnados de poliuretano estables al almacenaje y a cuerpos moldeados, producidos a partir de los mismos, de composiciones de poliuretano con componentes resínicos líquidos, preferentemente polioles líquidos.

10 Las composiciones de poliuretano con componentes resínicos líquidos, preferentemente polioles líquidos, son apropiadas en especial para la producción de productos preimpregnados de poliuretano estables al almacenaje y cuerpos moldeados producidos a partir de los mismos (componentes compuestos). Los productos preimpregnados de poliuretano estables al almacenaje son obtenibles mediante un procedimiento por medio de impregnación en forma de tejidos y esterillas bajo empleo de estas composiciones de poliuretano reactivas.

Diversos procesos de moldeo, como por ejemplo el procedimiento Reaction-Transfer-Moulding-(RTM) incluyen la introducción de fibras de refuerzo en un molde, el cierre del molde, la introducción de la formulación de resina reticulable en el molde y la subsiguiente reticulación de la resina, típicamente mediante alimentación de calor.

15 Una de las limitaciones de tal proceso es la inserción relativamente difícil de las fibras de refuerzo en el molde. Las capas de tejido o esterilla individuales se deben cortar y adaptar a las diferentes geometrías de molde. Esto puede requerir mucho tiempo, así como ser complicado, en especial si los cuerpos de moldeo deben contener también núcleos de espuma u otros. En este caso serían deseables refuerzos de fibra moldeables previamente con manejo sencillo y posibilidades de transformación existentes.

20 Los materiales reforzados con fibras en forma de productos preimpregnados se emplearon ya en muchas aplicaciones industriales debido a su cómodo manejo y a la elevada eficiencia en la elaboración en comparación con la tecnología de almacenamiento en húmedo alternativa.

25 Los usuarios industriales de tales sistemas exigen, además de tiempos de ciclo más rápidos y estabildades al almacenaje más elevadas, también una posibilidad de corte de los productos preimpregnados también a temperatura ambiente, sin que las herramientas de corte se contaminen con el material de matriz, frecuentemente pegajoso, en el corte automatizado y el almacenamiento de las capas de producto preimpregnado individuales.

30 Además de poliésteres, ésteres vinílicos y sistemas epoxi, existe una serie de resinas especializadas en el sector de los sistemas de matriz reticulantes. Entre éstas cuentan también resinas de poliuretano, que se emplean en especial para la producción de perfiles compuestos a través de procedimientos de pultrusión debido a su tenacidad, tolerancia a daños y resistencia. Frecuentemente se cita como inconveniente la toxicidad de los isocianatos empleados.

Los materiales compuestos de poliuretano presentan una tenacidad superior también frente a ésteres vinílicos, resinas de poliéster insaturadas (UPE) o resinas híbridas de UPE-uretano.

35 Los productos preimpregnados y los compuestos producidos a partir de los mismos a base de sistemas epoxi se describen, por ejemplo, en los documentos WO 98/50211, US 4,992,228, US 5,080,857, US 5,427,725, GB 2007676, GB 2182074, EP 309 221, EP 297 674, WO 89/04335, US 5,532,296 y US 4,377,657, US 4,757,120.

En el documento WO 2006/043019 se describe un procedimiento para la producción de productos preimpregnados a base de polvos de resina epoxi-poliuretano.

Por lo demás, como matriz son conocidos productos preimpregnados a base de termoplásticos pulverulentos.

40 En el documento US 2004/0231598 se describe un método en el que se conducen las partículas a través de una cámara de aceleración especial con carga electrostática. Este aparato sirve para el revestimiento de sustratos de fibra de vidrio, aramida o carbono para la producción de productos preimpregnados a partir de resinas termoplásticas. Como resinas se citan polietileno (PE), polipropileno (PP), polieteretercetona (PEEK), polietersulfona (PES), polifenilsulfona (PPS), poliimida (PI), poliamida (PA), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), poliuretano (PU), poliésteres y polímeros fluorados. Los materiales textiles preimpregnados termoplásticos producidos a partir de éstos muestran 45 tenacidad inherente, un buen comportamiento de amortiguación viscoelástico, una capacidad de almacenamiento ilimitada, buena resistencia a productos químicos y reciclabilidad.

50 En el documento WO 98/31535 se describe un método para la impregnación de polvo, en el que las hebras de fibras de vidrio o carbono a impregnar se cargan con una mezcla de partículas/líquido, o bien partículas/gas, en un perfil de velocidad definido. En este caso, los polvos están constituidos por materiales cerámicos, o bien termoplásticos, entre otros poliuretano termoplástico.

En el documento WO 99/64216 se describen productos preimpregnados y compuestos y un método para su producción, en el que se emplean emulsiones con partículas de polímero tan pequeñas que se posibilita un revestimiento de fibras individuales. Los polímeros de las partículas tienen una viscosidad de al menos 5000 centipoise y son termoplásticos o polímeros de poliuretano reticulantes.

- 5 En el documento EP 0590702 se describen impregnaciones de polvo para la producción de productos preimpregnados, en las que el polvo está constituido por una mezcla de un termoplástico y un monómero reactivo, o bien prepolímeros. El documento WO 2005/091715 describe igualmente el empleo de termoplásticos para la producción de productos preimpregnados.

10 Michaeli et al. describen el desarrollo de una tecnología de polvo para un proceso de pultrusión con poliuretanos termoplásticos, llamados TPU, en *Coatings & Composite Materials*, N° 19, páginas 37 - 39, 1997. En el artículo *Processing and properties of thermoplastic polyurethane prepreg*. (Ma, C. C. M.; Chiang, C. L. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers* (1991), 49th 2065-9.) se dan a conocer además productos preimpregnados de poliuretano termoplástico (TPU) a base de sistemas de TPU que contienen disolventes y agua.

15 Son conocidos productos preimpregnados con una matriz a base de poliuretanos de 2 componentes (2-K-PUR). La categoría de 2-K-PUR comprende esencialmente los sistemas de resinas de poliuretano reactivos clásicos. En principio se trata de un sistema constituido por dos componentes separados. Mientras que el componente decisivo de un componente es siempre un poliisocianato, éste es también mezclas de amino- o amina-poliol en el caso de los segundos poliols, o bien en desarrollos más recientes. Ambas partes se mezclan entre sí poco antes de la elaboración. Después se efectúa el endurecimiento químico mediante poliadición bajo formación de un retículo de poliuretano, o bien poliurea. Tras el mezclado de ambos componentes, los sistemas de 2 componentes tienen un tiempo de elaboración limitado (vida útil, potlife), ya que la reacción iniciada conduce al aumento de viscosidad paulatino y finalmente a la gelificación del sistema. En este caso, numerosas magnitudes de influencia determinan el tiempo efectivo de su elaborabilidad: reactividad de los reactivos, catálisis, concentración, solubilidad, contenido en humedad, proporción NCO/OH y temperatura ambiente son las más importantes [Lackharze, Stoye/Freitag, editorial Hauser 1996, páginas 210/212]. El inconveniente de productos preimpregnados a base de tales sistemas 2-K-PUR es que solo se dispone de un tiempo breve para la elaboración del producto preimpregnado para dar un compuesto. Por lo tanto, tales productos preimpregnados no son estables al almacenamiento durante varias horas, aún menos días.

30 A continuación sigue una descripción de productos preimpregnados, o bien compuestos de poliuretano, a base de sistemas 2-K-PUR. En el artículo de K.Recker se informa sobre el desarrollo de un sistema de poliuretano 2-K para el comportamiento de esterillas de resina bajo consideración especial de las propiedades de elaboración para componentes SMC. (Baypreg - ein neuer POLYURETHAN-Werkstoff für das Harzmattenverfahren, Recker, Klaus, *Kunststoffe-Plastics* 8,1981).

El documento WO 2005/049301 da a conocer un sistema 2-K-PUR activado catalíticamente, mezclándose el componente de poliisocianato y el poliol y elaborándose por medio de pultrusión para dar un compuesto.

- 35 En el documento WO 2005/106155 se dan a conocer compuestos reforzados con fibras para la industria de la construcción, que se producen mediante tecnología Long-Fiber-Injection (LFI) con sistemas de poliuretano 2K.

En el documento JP 2004196851 se describen materiales compuestos que se producen a partir de fibras de carbono y fibras orgánicas, como por ejemplo cáñamo, bajo empleo de una matriz de 2-K-PUR a base de diisocianato de metilendifenilo polimérico (MDI) y compuestos especiales que contienen grupos OH.

- 40 El documento EP 1 319 503 describe compuestos de poliuretano, empleándose capas de revestimiento de poliuretano especiales para un laminado de fibras impregnado con una resina 2K-PUR, que envuelve una capa de núcleo (por ejemplo un cartón alveolado). La resina 2K-PUR está constituida, por ejemplo, por MDI y una mezcla de polipropilentrioles y dioles de copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno.

- 45 En el documento WO 2003/101719 se describen compuestos basados en poliuretano y los métodos para la producción. Se trata de resinas de poliuretano 2-K con viscosidades definidas y tiempos de gelificación determinados.

50 Los sistemas 2-K-PUR se tratan igualmente en: "Fiber reinforced polyurethane composites: shock tolerant components with particular emphasis on armor plating" (Ratcliffe, Colin P.; Crane, Roger M.; Santiago, Armando L., AMD (1995), 211 (*Innovative Processing and Characterization of Composite Materials*), 29-37.) y en *Fiber-reinforced polyurethane composites. I. Process feasibility and morphology*. (Ma, Chen Chi M.; Chen, Chin Hsing. *International SAMPE Symposium and Exhibition* (1992), 37 (*Mater. Work. You 21st Century*), 1062-74.)

Aparte de la diferente base de agente aglutinante, las lacas que endurecen por humedad corresponden en general a sistemas 2K análogos, tanto en su composición como también en sus propiedades. En principio se emplean los

mismos disolventes, pigmentos, cargas y adyuvantes. Al contrario que las lacas 2K, por motivos de estabilidad, estos sistemas no toleran ningún tipo de humedad antes de su aplicación.

También son conocidos sistemas de secado físico a base de elastómeros de PUR no reactivos. En este caso se trata de uretanos de peso molecular más elevado, lineales, termoplásticos, a partir de dioles y diisocianatos, preferentemente MDI, TDI, HDI e IPDI. Tales sistemas termoplásticos presentan generalmente viscosidades muy elevadas y, por consiguiente, también temperaturas de elaboración muy elevadas. Esto dificulta esencialmente el empleo de productos preimpregnados. En la producción de productos preimpregnados con uniones de fibra, el empleo de polvos en sistemas reactivos es más bien poco habitual, y hasta la fecha se limita a pocos campos de empleo. El procedimiento probablemente más común para llevar a un polvo a una superficie de fibra es el procedimiento de lecho fluidizado (fluidized bed impregnation). Mediante una circulación de orientación ascendente, las partículas de polvo se llevan a un estado en el que presentan propiedades similares a fluidos. Este procedimiento se aplica en el documento EP 590 702. En este caso se destrenzan las hebras de haces de fibras aislados y se revisten con el polvo en el lecho fluidizado. En este caso, el polvo está constituido por una mezcla de polvo reactivo y termoplástico para optimizar de este modo las propiedades de la matriz. Finalmente se reúnen los rovings individuales (haces de fibras) y se prensan varias capas a una presión de 16 bar durante aproximadamente 20 minutos. Las temperaturas varían entre 250 y 350°C. Sin embargo, en el procedimiento de lecho fluidizado se produce un revestimiento irregular, en especial si las hebras no se separan.

A este respecto, en el documento US 20040231598 se presenta un método que funciona de modo similar al procedimiento de lecho fluidizado. En este caso, una corriente de aire transporta las partículas al sustrato, y se efectúa una precipitación de polvo uniforme mediante una estructura especial.

El documento US 20050215148 describe otro procedimiento. En éste se consiguen distribuciones de polvo sobre la fibra con el dispositivo mencionado anteriormente. En este caso, el tamaño de partícula comprende de 1 a 2000 µm. En varios ensayos se reviste desde uno o dos lados. Mediante la aplicación uniforme de polvo se generan laminados sin inclusiones de aire tras un subsiguiente prensado del producto preimpregnado.

Otra solicitud, el documento WO 2006/043019 describe la aplicación de resinas terminadas en epoxi y amino en forma de polvo. En este caso se mezclan los polvos y se añaden a las fibras. A continuación se sinterizan las partículas. El tamaño de partícula se sitúa entre 1 y 3000 µm, pero preferentemente entre 1 y 150 µm.

Esta limitación de tamaño de partícula a diámetros más bien reducidos se recomienda también en un estudio de la Michigan State University. En este caso, la teoría consiste en que partículas con diámetros reducidos pueden penetrar en cavidades entre filamentos individuales mejor que partículas con diámetros grandes (S. Padaki, L.T. Drzal: a simulation study on the effects of particle size on the consolidation of polymer powder impregnated tapes, Department of Chemical Engineering, Michigan State University, Composites: Part A (1999), páginas 325-337).

Además de la técnica de preimpregnado, también se emplean sistemas de polvo reactivos en otros procedimientos clásicos, por ejemplo en la técnica de bobinado [M.N. Ghasemi Nejhad, K.M. Ikeda: Design, manufacture and characterization of composites using on-line recycled thermoplastic powder impregnation of fibres and in-situ filament winding, Department of Mechanical Engineering, University of Hawaii at Manoa, Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol 11, páginas 533-572, noviembre 1998] o en el procedimiento de pultrusión. Para el procedimiento de pultrusión se revisten, a modo de ejemplo, cuerdas de fibra (towpregs) con el polvo, y en primer lugar se arrollan y almacenan como los denominados towpregs. En un artículo del SAMPE Journal's se describe una posibilidad de producción [R.E. Allred, S. P. Wesson, D. A. Babow: powder impregnation studies for high temperature towpregs, Adherent Technologies, SAMPE Journal, Vol. 40, No. 6, pp. 40-48, noviembre/diciembre 2004]. En otra investigación se prensaron conjuntamente y se endurecieron tales towpregs mediante el procedimiento de pultrusión para dar componentes de material [N.C. Parasnis, K. Ramani, H.M. Borgaonkar: Ribbonizing of electrostatic powder spray impregnated thermoplastic tows by pultrusion, School of Mechanical Engineering, Purdue University, composites, Part A, Applied science and manufacturing, Vol. 27, páginas 567-574, 1996]. Aunque la producción de towpregs y el subsiguiente prensado en el procedimiento de pultrusión se realizó ya con sistemas duroplásticos, en este procedimiento solo se emplean sistemas termoplásticos hasta la fecha en gran medida.

En los documentos DE 102009001793.3 y DE 102009001806.9 se describe un procedimiento para la producción de productos preimpregnados estables al almacenaje, constituidos esencialmente por A) al menos un soporte en forma de fibra y B) al menos una composición de poliuretano reactiva pulverulenta como material de matriz.

La tarea era encontrar un procedimiento más sencillo para la producción de sistemas de productos preimpregnados manejables sin problema, es decir, no tóxicos, basados en poliuretano, a base de composiciones de poliuretano. Otra tarea de esta invención era encontrar productos preimpregnados con material de matriz de poliuretano que se pudieran producir con un procedimiento sencillo, debiéndose prestar especial atención al manejo y a la estabilidad al almacenamiento del producto preimpregnado. Para la producción del producto preimpregnado sería ventajoso que la viscosidad de preparados de materiales de matriz no reticulados fuera suficientemente reducida para garantizar una humectación del soporte en forma de fibra con suficiente proporción volumétrica de fibra en la producción del

componente compuesto, pudiendo ser ventajosa también una tixotropía, para que se pueda impedir una fluencia de la resina en segmentos parciales de construcción verticales.

Mediante la selección de sustancias de partida apropiadas para la producción de los materiales de matriz se debía garantizar un tiempo de elaboración suficientemente largo (dependiendo de la respectiva aplicación en la producción de los compuestos) entre la fusión del material de matriz no transformado y la realización de la reacción.

Por el documento DE 102009001793 y el documento DE 102009001806 son conocidos productos preimpregnados de poliuretano estables al almacenaje y cuerpos moldeados producidos a partir de los mismos. Es objeto del documento DE 102010029355.5 la aplicación en fusión de sistemas preimpregnados de poliuretano. En el documento DE 102010030233.3 se describen sistemas preimpregnados de poliuretano serpenteantes. El documento DE 102010030234.1 enumera sistemas preimpregnados de poliuretano que contienen disolvente. El documento DE 102010041239.2 reivindica sistemas preimpregnados de poliuretano de color. El documento DE 102010041256.2 trata a su vez de sistemas preimpregnados de poliuretano en láminas fijadas, mientras que el documento DE 102010041243.0 describe sistemas preimpregnados de poliuretano con una proporción volumétrica de fibras de menos de 50 %. A todos estos documentos es común que los componentes resínicos descritos en los mismos (polímeros b) deben tener carácter de resina sólida, es decir, un punto de transición vítrea (Tg) de al menos 40°C. Esta Tg elevada se consideró necesaria hasta la fecha para garantizar la estabilidad al almacenaje de productos preimpregnados.

Sorprendentemente, ahora se descubrió que estas aplicaciones descritas en el sector de productos preimpregnados de poliuretano impregnados, reactivos y estables al almacenaje se pueden realizar de modo especialmente ventajoso si en este caso se emplean componentes resínicos líquidos, preferentemente polioles, como componente resínico. En este caso, la ventaja técnica de elaboración se da a conocer tanto en la producción de productos preimpregnados como también en el subsiguiente prensado para dar componentes compuestos en el sentido de una elaborabilidad más sencilla, sin que se resienta la estabilidad al almacenaje del producto preimpregnado. La producción de los productos preimpregnados transcurre sin formación de burbujas no deseada u otros trastornos de superficie. En el subsiguiente prensado para dar compuestos, los componentes resínicos líquidos conducen a un transcurso mejorado dentro de las capas, y de este modo a propiedades de material superiores. Además, mediante la viscosidad del material de matriz, generalmente menor, el prensado para dar el componente compuesto a temperaturas superiores se puede realizar a presiones más reducidas, lo que puede ser ventajoso.

De este modo se obtienen productos preimpregnados con propiedades de elaboración al menos iguales, pero también mejoradas, como las propiedades de elaboración descritas en el documento DE 102009001793, o bien DE 102009001806, que se pueden emplear para la producción de compuestos eficientes para las más diversas aplicaciones en el sector de la industria de construcción, automóvil, aérea y espacial, la técnica energética (instalaciones de energía eólica) y en construcción de barcos y embarcaciones. Las composiciones de poliuretano reactivas empleables según la invención son ecológicas, económicas, presentan buenas propiedades mecánicas, se pueden elaborar fácilmente y se distinguen por una buena estabilidad al clima tras endurecimiento, así como por una relación equilibrada entre dureza y flexibilidad.

Son objeto de la invención productos preimpregnados constituidos esencialmente por

- A) al menos un soporte en forma de fibra, y
- B) un material de matriz a partir de al menos una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente
 - a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona, y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 110°C en forma líquida, presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,
 - b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,
 - c) en caso dado al menos un catalizador,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55.

La temperatura de transición vítrea Tg y el punto de fusión se determinan según la norma DIN EN ISO 11357-1 y la norma DIN 53765.

Tras enfriamiento a temperatura ambiente, los productos preimpregnados según la invención presentan una estabilidad al almacenaje muy elevada a temperatura ambiente tan pronto el material de matriz presenta una Tg de al menos 40°C. Según composición de poliuretano reactiva contenida, que contiene grupos uretdiona, y catálisis, ésta

asciende al menos a algunos días a temperatura ambiente, pero los productos preimpregnados son generalmente estables al almacenaje varias semanas o incluso meses a 40°C y por debajo. Los productos preimpregnados producidos de este modo no son pegajosos en general y, por lo tanto, se pueden manejar y transformar muy convenientemente. Por consiguiente, las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas que contienen grupos uretdiona empleadas según la invención presentan una muy buena adherencia y distribución sobre el soporte en forma de fibra. Durante la elaboración posterior de los productos preimpregnados para dar compuestos (materiales compuestos), por ejemplo mediante prensado a temperaturas elevadas, se efectúa una muy buena impregnación del soporte en forma de fibra, provocada por que las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas, en este caso líquidas de baja viscosidad, humedecen muy bien la fibra del soporte previamente a la reacción de reticulación, antes de que se produzca una gelificación debida a la reacción de reticulación de la composición de poliuretano reactiva o altamente reactiva a temperaturas elevadas, o bien se endurezca la matriz de poliuretano completa.

Según composición de la composición de poliuretano reactiva o altamente reactiva empleada, que contiene grupos uretdiona, y catalizadores añadidos en caso dado, se pueden variar tanto la velocidad de la reacción de reticulación en la producción de componentes compuestos como también las propiedades de la matriz en amplios intervalos.

Como material de matriz, en el ámbito de la invención se define la composición de poliuretano reactiva o altamente reactiva empleada para la producción del producto preimpregnado, que contiene grupos uretdiona, y en la descripción del producto preimpregnado la composición de poliuretano aplicada sobre la fibra mediante el procedimiento según la invención, aún reactiva o altamente reactiva, que contiene grupos uretdiona.

La matriz se define como los materiales de matriz reticulados en el compuesto a partir de las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas que contienen grupos uretdiona.

Soporte

El soporte en forma de fibra en la presente invención está constituido por material en forma de fibras (también llamado frecuentemente fibras de refuerzo). En general es apropiado cualquier material del que estén constituidas las fibras, pero preferentemente se emplea material fibroso de vidrio, carbono, materiales sintéticos, como por ejemplo poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas (fibras oxídicas a base de óxidos de aluminio y/u óxidos de silicio). También se pueden emplear mezclas de tipos de fibras, como por ejemplo combinaciones de tejidos de fibras de aramida y vidrio, o fibras de carbono y vidrio. Se pueden producir igualmente componentes compuestos híbridos con productos preimpregnados a partir de diferentes soportes en forma de fibras. Principalmente debido a su precio relativamente bajo, las fibras de vidrio son los tipos de fibra empleados más frecuentemente. En este caso, en principio son apropiados todos los tipos de fibras de refuerzo basados en vidrio (fibras de vidrio E, vidrio S, vidrio R, vidrio M, vidrio C, vidrio ECR, vidrio D, vidrio AR o fibras de vidrio huecas). Las fibras de carbono se emplean en general en materiales compuestos de alto rendimiento, en los que también es un factor importante la menor densidad en relación con la fibra de vidrio, en el caso de resistencia simultáneamente elevada. Las fibras de carbono (también fibras de carbón) son fibras producidas industrialmente a partir de materiales de partida que contienen carbono, que se transforman en carbono dispuesto a modo de grafito mediante pirólisis. Se diferencia entre tipos isótropos y anisótropos: las fibras isótropas poseen resistencias apenas reducidas y menor significado técnico, las fibras anisótropas muestran resistencias y rigideces elevadas, con alargamiento de rotura simultáneamente reducido. En este caso se denominan fibras naturales todas las fibras textiles y materiales fibrosos que se obtienen a partir de material vegetal y animal (por ejemplo fibras de madera, celulosa, algodón, cáñamo, yute, lino, sisal, bambú). Análogamente a las fibras de carbono, las fibras de aramida presentan un coeficiente de dilatación térmica negativo, es decir, se acortan en el caso de calentamiento. Su resistencia específica y su módulo de elasticidad son claramente menores que los de las fibras de carbono. En combinación con los coeficientes de dilatación positivos de la resina matriz se pueden fabricar componentes de alta exactitud dimensional. Frente a materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono, la resistencia a la presión de materiales compuestos de fibras de aramida es claramente menor. Son nombres comerciales conocidos para fibras de aramida Nomex® y Kevlar® de DuPont, o Teijinconex®, Twaron® y Technora® de Teijin. Son especialmente apropiados y preferentes soportes de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas. En el caso del material en forma de fibras se trata de un tejido textil. Son apropiados tejidos textiles constituidos por material no tejido, del mismo modo los denominados tejidos de punto, como tejido de punto y tejido de punto por trama, pero también envases no de malla, como tejidos, esterillas o entramados. Además se diferencia entre materiales de fibra larga y de fibra corta como soporte. Asimismo, según la invención son apropiados rovings e hilos. Todos los citados materiales son apropiados como soporte en forma de fibra en el ámbito de la invención. "Composites Technologien", Paolo Ermanni (versión 4), Script zur Vorlesung ETH Zürich, agosto 2007, capítulo 7, contiene una descripción general de fibras de refuerzo.

Material de matriz

En principio son apropiadas como materiales de matriz todas las composiciones de poliuretano reactivas estables al almacenaje a temperatura ambiente. Según la invención, las composiciones de poliuretano apropiadas están constituidas por mezclas de un componente resínico b) líquido que presenta grupos funcionales – reactivos frente a

ES 2 764 524 T3

5 grupos NCO –, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y di- o poliisocianatos desactivados temporalmente, es decir, bloqueados internamente y/o bloqueados con agentes de bloqueo, también denominados endurecedor a) (componente a)). El componente resínico b) es líquido a temperatura ambiente y, por consiguiente, no tiene un carácter de resina sólida. El componente resínico b) es preferentemente líquido a 20 hasta 23°C, de modo especialmente preferente por debajo de 20°C.

10 Como grupos funcionales del componente resínico b) son apropiados grupos hidroxilo, grupos amino y grupos tiol, que reaccionan con los grupos isocianato libres bajo adición y, por consiguiente, reticulan y endurecen la composición de poliuretano. Son preferentes los polioles. Los componentes resínicos deben ser líquidos a temperatura ambiente. Esto significa que los componentes resínicos deben presentar una Tg o un punto de fusión por debajo de 25°C. El componente resínico b) es preferentemente líquido a 20 hasta 23°C, de modo especialmente preferente por debajo de 20°C.

Como componente resínico b) entran en consideración polioles monoméricos, poliésteres, policaprolactonas, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos con un índice de OH de 50 a 2000 mg de KOH/gramo y un peso molecular medio de 62 a 3000 g/mol.

15 La cantidad de componente resínico b) que presenta grupos funcionales se selecciona de modo que por cada grupo funcional del componente b) se suprime preferentemente 0,6 a 2 equivalentes de NCO o 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a).

20 Preferentemente se emplean polioles con un índice de OH de 200 a 1500 mg de KOH/gramo, de modo especialmente preferente con un índice de OH de 501 a 1000 mg de KOH/gramo. De modo muy especialmente preferente se emplean polioles con un índice de OH de 600 a 800 mg de KOH/gramo. Preferentemente se emplean polioles con un peso molecular medio de 100 a 1000 g/mol, de modo especialmente preferente con un peso molecular medio de 100 a 500 g/mol.

25 Son muy especialmente preferentes polioles con un índice de OH de 501 a 1000 mg de KOH/gramo, que son líquidos a 20 hasta 23°C, preferentemente por debajo de 20°C. Son aun más preferentes polioles con un índice de OH de 600 a 800 mg de KOH/gramo, que son líquidos a 20 hasta 23°C, preferentemente por debajo de 20°C.

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales componentes resínicos b).

A modo de ejemplo, son polioles apropiados:

	Índice de OH (aproximadamente)	Peso molecular	Fabricante
Glicerina	1800	92	Perstorp
Poliol 3165	1010	165	Perstorp
Poliol 3380	380	440	Perstorp
Poliol 3610	610	280	Perstorp
Poliol 3940	940	180	Perstorp
Poliol 3990	990	170	Perstorp
Poliol 4290	290	800	Perstorp
Poliol 4360	360	630	Perstorp
Poliol 4525	525	430	Perstorp
Poliol 4640	640	360	Perstorp
Poliol 4800	800	280	Perstorp
Poliol R3215	215	1010	Perstorp
Poliol R3430	430	400	Perstorp
Poliol R3530	530	310	Perstorp
Poliol R3540	540	310	Perstorp
Poliol R3610	610	280	Perstorp
Poliol R4631	630	280	Perstorp

ES 2 764 524 T3

	Índice de OH (aproximadamente)	Peso molecular	Fabricante
Poliol R6405	405	830	Perstorp
Voranol CP 260	660	255	Dow
Voranol CP 300	565	300	Dow
Voranol CP 450	380	450	Dow
Voranol CP 755	240	700	Dow
Voranol CP 1055	155	1000	Dow
Voranol RH 360	360	700	Dow
Voranol RN 490	490	490	Dow
Voranol RA 640	640	350	Dow
Voranol RA 800	800	280	Dow
Terathane 650	170	650	DuPont
Terathane 1000	100	1000	Du Pont
Capa 3031	560	300	Perstorp
Capa 3041	395	425	Perstorp
Capa 3050	310	540	Perstorp
Capa 3091	180	900	Perstorp
Capa 4101	220	1000	Perstorp

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales polioles b).

5 Como componente endurecedor a) se emplean di- y poliisocianatos bloqueados con agentes de bloqueo o bloqueados internamente (uretídona). Los di- y poliisocianatos empleados según la invención pueden estar constituidos por cualquier di- y/o poliisocianato aromático, alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático.

10 Como di- o poliisocianatos aromáticos, en principio son apropiados todos los compuestos aromáticos conocidos. Son especialmente apropiados diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de toluídina, diisocianato de 2,6-toluileno, diisocianato de 2,4-toluileno (2,4-TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos (MDI) y diisocianatos de difenilmetano oligoméricos (MDI polimérico), diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno y triisocianatotolueno.

15 Los di- o poliisocianatos alifáticos apropiados poseen ventajosamente 3 a 16 átomos de carbono, preferentemente 4 a 12 átomos de carbono, en el resto alquileo lineal o ramificado, y diisocianatos cicloalifáticos o (ciclo)alifáticos apropiados, ventajosamente 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 6 a 15 átomos de carbono, en el resto cicloalquileo. El especialista entiende adecuadamente por diisocianatos (ciclo)alifáticos grupos NCO unidos al mismo tiempo de manera cíclica y alifática, como es el caso, por ejemplo, en diisocianato de isoforona. Por el contrario, se entiende por diisocianatos cicloalifáticos, que presentan grupos NCO unidos directamente al anillo cicloalifático, por ejemplo H₁₂MDI. Son ejemplos diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de etilciclohexano, diisocianato de propilciclohexano, diisocianato de metildietilciclohexano, diisocianato de propano, diisocianato de butano, diisocianato de pentano, diisocianato de hexano, diisocianato de heptano, diisocianato de octano, diisocianato de nonano, triisocianato de nonano, como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN), di- y triisocianato de decano, di- y triisocianato de undecano, di- y triisocianatos de dodecano.

25 Preferentemente se emplean diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiecilohexilmetano (H₁₂MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI). De modo muy especialmente preferente se emplean IPDI, HDI, TMDI y/o H₁₂MDI, siendo también empleables los isocianuratos. Son igualmente apropiados 1,3-diisocianato de 4-metilciclohexano, diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo, isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, diisocianato de 2,4'-metilbis(ciclohexilo), 1,4-diisocianato-4-metilpentano.

30

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de di- y poliisocianatos.

Además, preferentemente se emplean oligo- o poliisocianatos, que se pueden producir a partir de los citados di- o poliisocianatos o sus mezclas mediante enlace por medio de estructuras uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminooxadiazindiona. Son especialmente apropiados isocianuratos, en especial de IPDI y/o HDI.

5 Los poliisocianatos empleados según la invención están bloqueados. A tal efecto entran en consideración agentes de bloqueo externos, como por ejemplo acetoacetato de etilo, diisopropilamina, metiletilcetoxima, malonato de dietilo, ϵ -caprolactama, 1,2,4-triazol, fenol, o bien fenoles sustituidos, y 3,5-dimetilpirazol. Los componentes endurecedores empleados preferentemente son aductos de IPDI que contienen agrupaciones isocianurato y estructuras de isocianato bloqueadas con ϵ -caprolactama. También es posible un bloqueo interno, y éste se emplea preferentemente. El bloqueo
10 interno se efectúa a través de una formación de dímeros a través de estructuras de uretdiona, que se disocian de nuevo en las estructuras de isocianato presentes originalmente a temperatura elevada, y de este modo ponen en marcha la reticulación con el aglutinante.

Las composiciones de poliuretano reactivas pueden contener opcionalmente catalizadores adicionales. En este caso se trata de catalizadores organometálicos, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño (DBTL), octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, o bien aminas terciarias, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de 0,001 – 1 % en peso. Estas composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis con DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de aproximadamente 180°C, y se denominan.

Para la producción de las composiciones de poliuretano reactivas se pueden añadir los aditivos habituales en la tecnología de lacas en polvo, como agentes eluyentes, por ejemplo polisiliconas o acrilatos, agentes de protección lumínica, por ejemplo aminas con impedimento estérico, u otros adyuvantes, como se describieron, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de 0,05 a 5 % en peso. Se pueden añadir cargas y pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio o colorantes, en una cantidad hasta 50 % en peso a la composición total. En el ámbito de esta invención, reactivo (variante I) significa que las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la
25 invención se endurecen, como se describe anteriormente, a temperaturas a partir de 160°C, y precisamente según tipo de soporte. Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis con DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de aproximadamente 180°C. El tiempo de endurecimiento de la composición de poliuretano empleada según la invención se sitúa generalmente en el intervalo de 5 a 60 minutos.

30 En la presente invención se emplea un material de matriz B) constituido por una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente

- a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona, y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 110°C, y presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,
- 35 b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C y un índice de OH entre 50 y 2000,
- c) en caso dado al menos un catalizador,
- 40 d) en caso dado adyuvantes y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55. Esto último corresponde a una proporción NCO/OH de 0,9 hasta 1,1 a 1.

Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona son muy conocidos y se describen, a modo de ejemplo, en los documentos US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724, así como el documento EP 417 603. J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200 ofrece una visión general de procedimientos relevantes industrialmente para la dimerización de isocianatos para dar uretdionas. La reacción de isocianatos para dar uretdionas se efectúa en general en presencia de catalizadores de dimerización solubles, como por ejemplo dialquilaminopiridinas, trialquifosfinas, triamidas de ácido fosforoso o imidazoles. La reacción – realizada opcionalmente en disolventes, pero preferentemente en ausencia de disolventes – se detiene mediante adición de venenos de catalizador al alcanzar una conversión deseada. El isocianato monomérico excedente se separa a continuación mediante evaporación de vía corta. Si el catalizador es suficientemente volátil, la mezcla de reacción se puede liberar de catalizador en el transcurso de la separación de monómeros. En este caso se puede prescindir de la adición de venenos de catalizador. Para la producción de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, en principio es apropiada una amplia gama de isocianatos. Se pueden emplear los di- y poliisocianatos. No obstante, son preferentes di- y poliisocianatos de di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o (ciclo)alifáticos arbitrarios. Según la invención se emplean diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodociclohexilmetano (H₁₂MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI),
55

diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI). De modo muy especialmente preferente se emplean IPDI, HDI, TMDI y H₁₂MDI por separado o en mezclas, siendo empleables también los isocianuratos.

5 De modo muy especialmente preferente, para el material de matriz se emplea IPDI y/o HDI. La reacción de estos poliisocianatos que contienen grupos uretdiona para dar endurecedores que contienen grupos uretdiona a) incluye la reacción de grupos NCO libres con monómeros o polímeros que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo polióésteres, polioéteres, poliéteres, policaprolactamas, poliepóxidos, poliesterilamidas, poliuretanos o di-, tri- y/o tetraalcoholes de bajo peso molecular como agentes de prolongación de cadenas, y en caso dado monoaminas y/o monoalcoholes como interruptores de cadenas, y se describió ya en diversas ocasiones (EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 o EP 803 524).

Los endurecedores a) que presentan grupos uretdiona preferentes tienen un contenido en NCO libres de menos de 5 % en peso y un contenido en grupos uretdiona de 3 a 25 % en peso, preferentemente 6 a 18 % en peso (calculado como C₂N₂O₂, peso molecular 84). Son preferentes polióésteres y dialcoholes monoméricos. Además de los grupos uretdiona, los endurecedores pueden presentar también estructuras de isocianato, biuret, alofanato, uretano y/o urea.

15 En el caso de los componentes resínicos líquidos b) que contienen grupos hidroxilo se emplean preferentemente polioles monoméricos, polióésteres, policaprolactonas, poliéteres, poliácridatos, policarbonatos y poliuretanos con un índice de OH de 50 a 2000 mg de KOH/gramo y un peso molecular medio de 62 a 3000 g/mol, presentando éstos una Tg o un punto de fusión menor que 25°C.

20 Preferentemente se emplean polioles con un índice de OH de 200 a 1500 mg de KOH/gramo, de modo especialmente preferente con un índice de OH de 501 a 1000 mg de KOH/gramo. Son muy especialmente preferentes polioles con un índice de OH de 600 a 800 mg de KOH/gramo. Son preferentes polioles con un peso molecular medio de 100 a 1000 g/mol, de modo especialmente preferente con un peso molecular medio de 100 a 500 g/mol.

25 Son muy especialmente preferentes polioles con un índice de OH de 501 a 1000 mg de KOH/gramo, que son líquidos a 20 hasta 23°C, preferentemente por debajo de 20°C. Son aún más preferentes polioles con un índice de OH de 600 a 800 mg de KOH/gramo, que son líquidos a 20 hasta 23°C, preferentemente por debajo de 20°C.

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales componentes resínicos. La cantidad de componente resínico b) que contiene grupos hidroxilo se selecciona de modo que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona de componente a), preferentemente 0,45 a 0,55.

30 Opcionalmente, en las composiciones de poliuretano reactivas B) según la invención pueden estar contenidos catalizadores adicionales c). En este caso se trata de catalizadores organometálicos, como por ejemplo dilaurato de dibutilestano, octoato de cinc, neodecanoato de bismuto, o bien aminas terciarias, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de 0,001 - 1 % en peso. Estas composiciones reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis con DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de aproximadamente 180°C, y se denominan variante I. Para la producción de las composiciones de poliuretano reactivas según la invención se pueden añadir los aditivos d) habituales en la tecnología de lacas, pegamentos o agentes de sellado, como agentes eluyentes, por ejemplo polisiliconas o acrilatos, agentes de protección lumínica, por ejemplo aminas con impedimento estérico, u otros adyuvantes, como se describieron, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de 0,05 a 5 % en peso. Se pueden añadir cargas y pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio, en una cantidad hasta 30 % en peso a la composición total.

40 Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención se endurecen en condiciones normales, por ejemplo con catálisis con DBTL, a partir de 160°C, habitualmente a partir de 180°C. Las composiciones de poliuretano reactivas empleadas según la invención ofrecen una buena estabilización y con ella una buena capacidad de impregnación, y en estado endurecido una excelente estabilidad a productos químicos. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos (por ejemplo IPDI o H₁₂MDI) se obtiene adicionalmente una buena estabilidad al clima.

45 En la invención se emplea de modo especialmente preferente un material constituido por

B) al menos una composición de poliuretano altamente reactiva que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente

a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, y

50 b) opcionalmente al menos un componente resínico líquido b), presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo, con grupos funcionales reactivos frente a grupos NCO;

ES 2 764 524 T3

- c) 0,1 a 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión;
- y
- 5 d) 0,1 a 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de al menos
- d1) al menos un epóxido
- y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato de fosfonio cuaternario;
- 10 e) en caso dado adyuvantes y aditivos conocidos por la química de poliuretanos.

De modo muy especialmente preferente se emplea un material de matriz B) a partir de

- B) al menos un endurecedor altamente reactivo que contiene grupos uretdiona como material de matriz, que contiene esencialmente
- 15 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 110°C, y presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,
- 20 b) al menos un polioliol, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo;
- c) 0,1 a 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión;
- y
- 25 d) 0,1 a 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de
- d1) al menos un epóxido,
- y/o
- d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfónico cuaternario;
- 30 e) en caso dado adyuvantes y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,6 a 0,9. Esto último corresponde a una proporción NCO/OH de 0,6 hasta 2 a 1, o bien preferentemente 1,2 hasta 1,8 a 1. Estas composiciones de poliuretano altamente reactivas se endurecen a temperaturas de 100 hasta 160°C y se denominan variante II.

35

Según la invención, las composiciones de poliuretano apropiadas altamente reactivas que contienen grupos uretdiona contienen mezclas de di- o poliisocianatos desactivados temporalmente, es decir, que contienen grupos uretdiona (bloqueados internamente), como también endurecedor a), y los catalizadores c) y d) contenidos según la invención, y de manera opcional adicionalmente un componente resínico líquido que presenta grupos funcionales – reactivos frente a grupos NCO –, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, con un índice de OH de 50 a 2000 mg de KOH/gramo, también denominado resina b). Los catalizadores garantizan un endurecimiento de las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona a bajas temperaturas. Por consiguiente, las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona son altamente reactivas.

40

Como componente endurecedor a) que contiene grupos uretdiona se emplean aquellos que se describen anteriormente.

5 Como componente resínico b) líquido entran en consideración polioles monoméricos, poliésteres, policaprolactonas, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos con un índice de OH de 50 a 2000 mg de KOH/gramo y un peso molecular medio de 62 a 3000 g/mol.

Preferentemente se emplean polioles con un índice de OH de 200 a 1500 mg de KOH/gramo, de modo especialmente preferente con un índice de OH de 501 a 1000 mg de KOH/gramo. Son preferentes polioles con un peso molecular medio de 100 a 1000 g/mol, de modo especialmente preferente con un peso molecular medio de 100 a 500 g/mol.

10 Son muy especialmente preferentes polioles con un índice de OH de 501 a 1000 mg de KOH/gramo, que son líquidos a 20 hasta 23°C, preferentemente por debajo de 20°C.

Como catalizadores en c) se emplean sales amónicas cuaternarias, preferentemente sales tetraalquilamónicas y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión. Son ejemplos a tal efecto:

15 formiato tetrametilamónico, acetato tetrametilamónico, propionato tetrametilamónico, butirato tetrametilamónico, benzoato tetrametilamónico, formiato tetraetilamónico, acetato tetraetilamónico, propionato tetraetilamónico, butirato tetraetilamónico, benzoato tetraetilamónico, formiato tetrapropilamónico, acetato tetrapropilamónico, propionato tetrapropilamónico, butirato tetrapropilamónico, benzoato tetrapropilamónico, formiato tetrabutilamónico, acetato tetrabutilamónico, propionato tetrabutilamónico, butirato tetrabutilamónico y benzoato tetrabutilamónico y acetato tetrabutilfosfónico, formiato tetrabutilfosfónico y acetato etiltrimetilfosfónico, benzotriazolato tetrabutilfosfónico, fenolato tetrafenilfosfónico y decanoato trihexiltetradecilfosfónico, hidróxido metiltributilamónico, hidróxido metiltrietilamónico, hidróxido tetrametilamónico, hidróxido tetraetilamónico, hidróxido tetrapropilamónico, hidróxido tetrabutilamónico, hidróxido tetrapentilamónico, hidróxido tetrahexilamónico, hidróxido tetraoctilamónico, hidróxido tetradecilamónico, hidróxido tetradeciltrihexilamónico, hidróxido tetraoctadecilamónico, hidróxido benciltrimetilamónico, hidróxido benciltrietilamónico, hidróxido tri-metilfenilamónico, hidróxido trietilmetilamónico, hidróxido tri-metilvinilamónico, metanolato metiltributilamónico, metanolato metiltrietilamónico, metanolato tetrametilamónico, metanolato tetraetilamónico, metanolato tetrapropilamónico, metanolato tetrabutilamónico, metanolato tetrapentilamónico, metanolato tetrahexilamónico, metanolato tetraoctilamónico, metanolato tetradecilamónico, metanolato tetradeciltrihexilamónico, metanolato tetraoctadecilamónico, metanolato benciltrimetilamónico, metanolato benciltrietilamónico, metanolato trimetilfenilamónico, metanolato trietilmetilamónico, metanolato trimetilvinilamónico, etanolato metiltributilamónico, etanolato metiltrietilamónico, etanolato tetrametilamónico, etanolato tetraetilamónico, etanolato tetrapropilamónico, etanolato tetrabutilamónico, etanolato tetrapentilamónico, etanolato tetrahexilamónico, etanolato tetraoctilamónico, etanolato tetradecilamónico, etanolato tetradeciltrihexilamónico, etanolato tetraoctadecilamónico, etanolato benciltrimetilamónico, etanolato benciltrietilamónico, etanolato tri-metilfenilamónico, etanolato trietilmetilamónico, etanolato tri-metilvinilamónico, bencilato metiltributilamónico, bencilato metiltrietilamónico, bencilato tetrametilamónico, bencilato tetraetilamónico, bencilato tetrapropilamónico, bencilato tetrabutilamónico, bencilato tetrapentilamónico, bencilato tetrahexilamónico, bencilato tetraoctilamónico, bencilato tetradecilamónico, bencilato tetradeciltrihexilamónico, bencilato tetraoctadecilamónico, bencilato benciltrimetilamónico, bencilato benciltrietilamónico, bencilato trimetilfenilamónico, bencilato trietilmetilamónico, bencilato trimetilvinilamónico, fluoruro tetrametilamónico, fluoruro tetraetilamónico, fluoruro tetrabutilamónico, fluoruro tetraoctilamónico, fluoruro benciltrimetilamónico, hidróxido tetrabutilfosfónico, fluoruro tetrabutilfosfónico, cloruro tetrabutilamónico, bromuro tetrabutilamónico, yoduro tetrabutilamónico, cloruro tetraetilamónico, bromuro tetraetilamónico, yoduro tetraetilamónico, cloruro tetrametilamónico, bromuro tetrametilamónico, yoduro tetrametilamónico, cloruro benciltrimetilamónico, cloruro benciltrietilamónico, cloruro benciltriopropilamónico, cloruro benciltributilamónico, cloruro metiltributilamónico, cloruro metiltriopropilamónico, cloruro metiltrietilamónico, cloruro metiltrifenilamónico, bromuro benciltrimetilamónico, bromuro benciltrietilamónico, bromuro benciltriopropilamónico, bromuro benciltributilamónico, bromuro metiltributilamónico, bromuro metiltriopropilamónico, bromuro metiltrietilamónico, bromuro metiltrifenilamónico, bromuro feniltrimetilamónico, yoduro benciltrimetilamónico, yoduro benciltrietilamónico, yoduro benciltriopropilamónico, yoduro benciltributilamónico, yoduro metiltributilamónico, yoduro metiltriopropilamónico, yoduro metiltrietilamónico, yoduro metiltrifenilamónico y yoduro feniltrimetilamónico, hidróxido metiltributilamónico, hidróxido metiltrietilamónico, hidróxido tetrametilamónico, hidróxido tetraetilamónico, hidróxido tetrapropilamónico, hidróxido tetrabutilamónico, hidróxido tetrapentilamónico, hidróxido tetrahexilamónico, hidróxido tetraoctilamónico, hidróxido tetradecilamónico, hidróxido tetradeciltrihexilamónico, hidróxido tetraoctadecilamónico, hidróxido benciltrimetilamónico, hidróxido benciltrietilamónico, hidróxido trimetilfenilamónico, hidróxido trietilmetilamónico, hidróxido trimetilvinilamónico, fluoruro tetrametilamónico, fluoruro tetraetilamónico, fluoruro tetrabutilamónico, fluoruro tetraoctilamónico y fluoruro benciltrimetilamónico. Estos catalizadores se pueden añadir por separado o en cualquier mezcla. Preferentemente se emplean benzoato tetraetilamónico y/o hidróxido tetrabutilamónico. La proporción de catalizadores c) puede ascender a 0,1 hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,3 a 2 % en peso, referido a la formulación total del material de matriz.

Una variante según la invención incluye concomitantemente el enlace de tales catalizadores c) a los grupos funcionales de los polímeros b). Estos catalizadores pueden estar rodeados además de una envoltura inerte y encapsulados de este modo.

5 Como cocatalizadores d1) se emplean epóxidos. En este caso entran en consideración, por ejemplo, glicidiléteres, glicidilésteres, epóxidos alifáticos, diglicidiléteres a base de bisfenol A y/o metacrilatos de glicidilo. Son ejemplos de tales epóxidos isocianurato de triglicidilo (TGIC, nombre comercial ARALDIT 810, Huntsman), mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo (nombre comercial ARALDIT PT 910 y 912, Huntsman), glicidilésteres de ácido versático (nombre comercial KARDURA E10, Shell), carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano (ECC), diglicidiléter a base de bisfenol A (nombre comercial EPIKOTE 828, Shell) etilhexilglicidiléter, butilglicidiléter, 10 tetraglicidiléter de pentaeritrita, (nombre comercial POLYPOX R 16, UPPC AG), así como otros tipos de polipox con grupos epoxi libres. También se pueden emplear mezclas. Preferentemente se emplean mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo (ARALDIT PT 910 y/o 912).

15 Como cocatalizadores d2) entran en consideración acetilacetatos metálicos. Son ejemplos a tal efecto acetilacetato de cinc, acetilacetato de litio y acetilacetato de estaño, por separado o en mezclas. Preferentemente se emplea acetilacetato de cinc.

20 Como cocatalizadores d2) entran además en consideración acetilacetatos amónicos cuaternarios o acetilacetatos fosfónicos cuaternarios. Son ejemplos de tales catalizadores acetilacetato tetrametilamónico, acetilacetato tetraetilamónico, acetilacetato tetrapropilamónico, acetilacetato tetrabutilamónico, acetilacetato benciltrimetilamónico, acetilacetato benciltriethylamónico, acetilacetato tetrametilfosfónico, acetilacetato tetraetilfosfónico, acetilacetato tetrapropilfosfónico, acetilacetato tetrabutilfosfónico, acetilacetato benciltrimetilfosfónico, acetilacetato benciltriethylfosfónico. De modo especialmente preferente se emplean acetilacetato tetraetilamónico y/o acetilacetato tetrabutilamónico. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales catalizadores.

25 La proporción de cocatalizadores d1) y/o d2) puede ascender de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,3 a 2 % en peso, referido a la formulación total de material de matriz.

Con ayuda de las composiciones de poliuretano B) altamente reactivas y, por consiguiente, que se endurecen a baja temperatura, empleadas según la invención, a 100 hasta 160°C no solo se puede ahorrar energía y tiempo de endurecimiento, sino que también se pueden emplear muchos soportes sensibles a temperatura.

30 En el ámbito de esta invención, altamente reactivo (variante II) significa que las composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona empleadas según la invención se endurecen a temperaturas de 100 a 160°C, y precisamente según tipo de soporte. Esta temperatura de endurecimiento asciende preferentemente a 120 hasta 150°C, de modo especialmente preferente de 130 a 140°C. El tiempo de endurecimiento de la composición de poliuretano empleada según la invención se sitúa generalmente en el intervalo de 1 a 60 minutos.

35 Las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas empleadas según la invención ofrecen una muy buena estabilización y con ella una buena capacidad de impregnación, y en estado endurecido una excelente estabilidad a productos químicos. En el caso de empleo de reticulantes alifáticos (por ejemplo IPDI o H₁₂MDI) se obtiene adicionalmente una buena estabilidad al clima.

40 Los productos preimpregnados producidos según la invención, así como los componentes compuestos, presentan una proporción volumétrica de fibras mayor que 10 %, preferentemente de 50-70 %, de modo especialmente preferente de 50 a 65 %.

El material de matriz B) puede ser líquido, altamente viscoso o sólido. Por regla general, el material de matriz B) presenta una T_g o un punto de fusión de al menos 30°C.

45 Las composiciones de poliuretano reactivas o altamente reactivas empleadas como material matriz según la invención están constituidas esencialmente por una mezcla de resina reactiva y un endurecedor. Por regla general, esta mezcla reacciona solo por encima de 160°C en el caso de composiciones de poliuretano reactivas, o por encima de 100°C en el caso de composiciones de poliuretano altamente reactivas, para dar un poliuretano reticulado y, por consiguiente, forma la matriz del compuesto. Esto significa que los productos preimpregnados según la invención, tras su producción, están constituidos por el soporte y la composición de poliuretano reactiva aplicada como material matriz, que se presenta en forma no reticulada, pero reactiva.

50 Por lo tanto, los productos preimpregnados son estables al almacenamiento, por regla general varios días e incluso semanas y meses, y en cualquier momento se pueden transformar, por consiguiente, en compuestos. Ésta es la diferencia esencial respecto a los sistemas de 2-componentes ya descritos anteriormente, que son reactivos y no son

estables al almacenamiento, ya que éstos, tras la aplicación, comienzan a reaccionar y a reticular inmediatamente para dar poliuretanos.

También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de productos preimpregnados, constituidos esencialmente por

- 5 A) al menos un soporte en forma de fibra,
y
B) un material de matriz constituido por al menos una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente
- 10 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 110°C, y presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,
- 15 b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,
c) en caso dado al menos un catalizador,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55,

- 20 I. mediante producción de la composición de poliuretano reactiva B),
y
II. impregnación del soporte en forma de fibra A) con la composición de poliuretano B), que está disuelta opcionalmente en disolvente,
III. y en caso dado eliminación del disolvente.

25 El material de matriz B) puede ser líquido, altamente viscoso o sólido. Por regla general, el material de matriz B) presenta una Tg o un punto de fusión de al menos 30°C.

30 El principio del procedimiento para la producción de productos preimpregnados consiste en que en primer lugar se produce una composición de poliuretano reactiva B) a partir de sus componentes individuales, opcionalmente en un disolvente común apropiado. Esta combinación de composición de poliuretano reactiva B) y opcionalmente disolvente se aplica entonces sobre el soporte en forma de fibra A), de modo preferente directamente tras la producción de la composición de poliuretano reactiva B), empapándose/impregnándose el soporte en forma de fibra. A continuación se elimina el disolvente opcional en caso dado. Preferentemente, el disolvente se elimina por completo a baja temperatura, preferentemente < 160°C, de modo especialmente preferente < 100°C, por ejemplo mediante tratamiento térmico o aplicación en vacío.

35 A continuación, los productos preimpregnados almacenables se pueden transformar en compuestos en un momento posterior. Mediante el procedimiento según la invención se efectúa una impregnación muy buena del soporte en forma de fibra, provocada por que los componentes resínicos líquidos b) capacitan las composiciones de poliuretano reactivas para humedecer muy convenientemente la fibra del soporte. También disolventes empleados opcionalmente se pueden eliminar de manera claramente más fácil si se emplean componentes resínicos líquidos b). En el subsiguiente prensado para dar compuestos, los componentes resínicos líquidos conducen a una estabilización mejorada dentro de las capas y, por consiguiente, a propiedades de material superiores.

40

La producción de la composición de poliuretano B) para la producción de productos preimpregnados se puede efectuar en agregados apropiados, como por ejemplo calderas de agitación calentables, amasadoras, o también extrusoras, no debiéndose sobrepasar límites superiores de temperatura de 100°C.

45 Como disolventes apropiados para el procedimiento según la invención se pueden emplear todos los líquidos apróticos que no son reactivos frente a las composiciones de poliuretano reactivas, presentan un poder de disolución suficiente frente a los componentes individuales empleados de la composición de poliuretano reactiva, y se pueden extraer hasta

trazas mínimas (< 0,5 % en peso) de la composición de poliuretano reactiva en el ámbito del paso de proceso de eliminación de disolvente, siendo ventajoso un reciclaje del disolvente separado.

5 En este caso cítense a modo de ejemplo: cetonas (acetona, metiltilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona), éteres (tetrahidrofurano), ésteres (acetato de n-propilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, carbonato de 1,2-propileno, acetato de propilenglicol-metiléter).

La producción de productos preimpregnados según este procedimiento de impregnación, opcionalmente con disolventes, se puede efectuar en principio según cualquier método según la invención, y por medio de instalaciones y aparatos conocidos.

10 La impregnación con disolvente se emplea, entre otras, para la producción de compuestos epoxi ["Composites Technologien, Paolo Ermanni (Version 4), Script zur Vorlesung ETH Zürich, August 2007, Kapitel 4.2.2"]. No obstante, en éste no se citan composiciones de poliuretano reactivas en disolución.

Alternativamente, la impregnación de las fibras se puede efectuar también sin disolvente en el procedimiento de fusión directa.

15 Es objeto de la invención un procedimiento de impregnación en fusión directa para la producción de productos preimpregnados, constituido esencialmente por

A) al menos un soporte en forma de fibra,

y

B) un material de matriz constituido por al menos una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente

20 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 110°C, y presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,

25 b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,

c) en caso dado al menos un catalizador,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55,

30 I. mediante producción de la composición de poliuretano reactiva B) en la fusión,

y

II. impregnación directa del soporte en forma de fibra A) con la fusión de B).

35 El principio del procedimiento de impregnación en fusión directa de productos preimpregnados consiste en que en primer lugar se produce una composición de poliuretano reactiva B) a partir de sus componentes individuales. Esta fusión de la composición de poliuretano reactiva B) se aplica entonces directamente sobre el soporte en forma de fibra A), es decir, se efectúa una impregnación del soporte en forma de fibra A) con la fusión de B). Después se pueden transformar en compuestos los productos preimpregnados enfriados estables al almacenaje en un momento posterior. Mediante el procedimiento de impregnación en fusión directa según la invención se efectúa una muy buena impregnación del soporte en forma de fibra, provocada por que las composiciones de poliuretano reactivas, en este caso líquidas de baja viscosidad, humedecen muy bien la fibra del soporte, evitándose la carga térmica de la 40 composición de poliuretano, que conduce a una reacción de reticulación incipiente, mediante una homogeneización de fusión previa, por lo demás se suprimen los pasos de proceso de molturación y tamizado en fracciones de tamaños de partícula individuales, de modo que se obtiene un rendimiento más elevado de soporte en forma de fibra.

45 Las altas temperaturas que son necesarias al menos brevemente en el procedimiento de impregnación en fusión convencional, o en la sinterización de composiciones de poliuretano pulverulentas reactivas, no son necesarias en esta medida en este procedimiento según la invención, ya que los componentes resínicos líquidos conducen a viscosidades en fusión claramente reducidas. En caso dado, se producen cargas por temperatura eventuales de las

composiciones de poliuretano reactivas, en caso dado, solo con la eliminación del disolvente empleado opcionalmente tras la impregnación, no debiéndose sobrepasar temperaturas de 80 a 100°C para impedir o minimizar una reacción del material de matriz reactivo.

Los productos preimpregnados se pueden combinar y cortar en diferentes formas.

- 5 Para la consolidación de productos preimpregnados para dar un único compuesto y para la reticulación del material de matriz respecto a la matriz, los productos preimpregnados se cortan, en caso dado se cosen o se fijan de otro modo, y se prensan en un molde apropiado bajo presión, y en caso dado aplicación de vacío. En el ámbito de esta invención, este proceso de producción de compuestos a partir de los productos preimpregnados se efectúa según tiempo de endurecimiento a temperaturas de más de aproximadamente 160°C en el caso de empleo de materiales de matriz reactivos (variante I), o en el caso de materiales de matriz altamente reactivos provistos de catalizadores correspondientes (variante II) a temperaturas de más de 100°C.

También son objeto de la invención productos preimpregnados con una lámina fijada C) sobre la superficie del compuesto.

- 15 Como láminas (multicapa) se pueden emplear films laminados a base de materiales sintéticos termoplásticos o sus mezclas, o bien compuestos, por ejemplo de poliuretanos termoplásticos (TPU), poliolefinas termoplásticas (TPO), polímeros (met)acrílicos, láminas de policarbonato (por ejemplo Lexan SLX de Sabic Innovative Plastics), poliamidas, polieteresterilamidas, polieteramidas, difluoruro de polivinilideno (por ejemplo films SOLIANT FLUOREX de SOLIANT, AkzoNobel o AVLOY de Avery) o láminas metalizadas o metálicas, como por ejemplo aluminio, cobre u otros materiales, efectuándose una adherencia con los sistemas matriz reactivos o altamente reactivos que contienen grupos uretdiona ya en la producción de productos preimpregnados. Además, en la transformación de productos preimpregnados en las superficies de laminado de poliuretano endurecidas de los compuestos se efectúa una fijación posterior de la lámina. Los films laminados a base de materiales termoplásticos pueden estar tanto teñidos por completo por medio de pigmentos y/o colorantes, como también estampados o lacados en la superficie externa.

- 25 El film laminado tiene un grosor entre 0,2 y 10 mm, preferentemente entre 0,5 y 4 mm. El punto de reblandecimiento se sitúa entre 80 y 260°C, preferentemente entre 110 y 180°C, de modo especialmente preferente entre 130 y 180°C para las composiciones de poliuretano estables al almacenaje altamente reactivas, y entre 130 y 220°C para las composiciones de poliuretano reactivas, y de modo especialmente preferente entre 160 y 220°C.

También se describen láminas apropiadas, por ejemplo, en el documento WO 2004/067246.

- 30 Según la invención, la fijación de los films laminados sobre el producto preimpregnado se efectúa directamente en la producción del producto preimpregnado. En este caso, la fijación de la lámina se produce mediante la adherencia a través de la matriz, representada de manera ejemplar, véase a tal efecto la Figura 1, mediante revestimiento del producto preimpregnado in situ a temperaturas de secado del producto preimpregnado (temperaturas de sub-reticulación que designa la temperatura a la que no se establece aún la reticulación del material de matriz). Esta fijación se efectúa en general a temperaturas de 50 a 110°C.

- 35 La fijación de los films laminados sobre el producto preimpregnado se puede efectuar también de modo que en primer lugar se produzca un producto preimpregnado en un primer paso, y se aplique y se fije la lámina sobre el producto preimpregnado ya producido por separado posteriormente, en un segundo paso. En este caso, la fijación de la lámina se produce mediante la adherencia a través de la matriz, mediante revestimiento del producto preimpregnado a temperaturas de secado del producto preimpregnado (temperaturas de sub-reticulación). Esta fijación se efectúa en general a temperaturas de 50 a 110°C.

Los productos preimpregnados producidos de este modo provistos de films laminados, estables al almacenaje, se pueden elaborar también con otros productos preimpregnados (no revestidos) para dar laminados, o bien componentes tipo sandwich, por medio de procedimientos apropiados, por ejemplo procedimientos en autoclave o moldeo a presión.

- 45 Constituye una alternativa para empleo de un film laminado la producción separada de una capa de revestimiento o lámina decorativa a partir del mismo material o un material similar en formulación a base de composiciones de poliuretano B) reactivas o altamente reactivas, con el que se producen los productos preimpregnados según la invención.

- 50 Otra alternativa (y forma de realización de la invención) de un producto preimpregnado según la invención presenta una calidad superficial especial mediante una proporción matriz respecto a fibra claramente elevada. Por consiguiente, éste posee una proporción volumétrica de fibras muy reducida. Para una superficie de componente del compuesto

especialmente lisa y/o teñida, en esta realización se ajusta una proporción volumétrica de fibras de < 50 %, preferentemente < 40 %, de modo especialmente preferente < 35 %.

5 La producción de los productos preimpregnados revestidos según la invención, o bien de los productos preimpregnados de capa doble, se puede realizar por medio de las instalaciones y aparatos conocidos según Reaction Injection Moulding (RIM), Reinforced Reaction Injection Moulding (RRIM), procedimientos de pultrusión, mediante aplicación de la disolución en un molino de cilindros o por medio de una espátula caliente, u otros procedimientos.

También es objeto de la invención el empleo de productos preimpregnados, en especial con soportes en forma de fibras a partir de fibras de vidrio, carbono o aramida.

10 También es objeto de la invención el empleo de los productos preimpregnados según la invención para la producción de compuestos en construcción de barcos y embarcaciones, en la técnica aérea y espacial, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, y en los sectores de automoción, transporte, construcción, técnica médica, deportes, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para palas de rotor en instalaciones de energía eólica.

15 También son objeto de la invención los productos preimpregnados producidos conforme al procedimiento según la invención.

También son objeto de la invención los componentes compuestos producidos a partir de los productos preimpregnados según la invención.

A continuación se explica la invención mediante ejemplos.

Ejemplos

20 Esterillas/tejidos de fibra de vidrio empleados:

En los ejemplos se emplearon las siguientes esterillas/tejidos de fibra de vidrio, tejido de filamento de vidrio 296 g/m² - Atlas, Finish FK 144 (Interglas 92626)

Producción del endurecedor que contiene uretdiona H:

25 Se disolvieron 119,1 g de IPDI-uretdiona (Evonik Degussa GmbH) en 100 ml de acetato de butilo y se mezclaron con 27,5 g de metilpentanodiol y 3,5 g de trimetilolpropano. Tras adición de 0,01 g de dilaurato de dibutilestano se calentó 4 h bajo agitación a 80°C. Después ya no se pudieron detectar grupos NCO libres mediante titrimetría. El endurecedor H posee un contenido latente en NCO efectivo de 12,8 % en peso (referido a producto sólido).

Composición de poliuretano reactiva

30 Se emplearon composiciones de poliuretano reactivas con las siguientes recetas para la producción de productos preimpregnados y de compuestos.

<i>Ejemplo comparativo 1 (no según la invención)</i>			
Endurecedor H (al 60%) (NCO-efectivo: 7,7%)	Componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)	25,5 % en peso	Evonik Industries
Uralac P1580 (OHZ 83 mg de KOH/g)	Resina de poliéster hidróxílico b)	34,7 % en peso	Cytac Industries Inc.
Peso molecular aproximadamente 1500 g/mol Tg 51°C			
Benzoína	Agente de desgasificación	0,2 % en peso	Aldrich

ES 2 764 524 T3

<i>Ejemplo comparativo 1 (no según la invención)</i>			
Acetato de butilo	Disolvente c)	39,8 % en peso	Fluka

<i>Ejemplo 2 (según la invención)</i>			
Endurecedor H (al 60 %) (NCO-efectivo: 7,7%)	componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)	65,3 % en peso	Evonik Industries
Poliol 4640 (OHZ 630 mg de KOH/g)	Poliol b)	10,9 % en peso	Perstorp
Peso molecular 360 g/mol líquido			
Benzoína	Agente de desgasificación	0,2 % en peso	Aldrich
Acetato de butilo	Disolvente c)	23,9 % en peso	Fluka

<i>Ejemplo 3 (según la invención)</i>			
Endurecedor H (al 60 %) (NCO-efectivo: 7,7%)	componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)	68,5 % en peso	Evonik Industries
Voranol 490 (OHZ 490 mg de KOH/g)	Poliol b)	13,9 % en peso	Dow
Peso molecular 490 g/mol líquido			
Benzoína	Agente de desgasificación	0,2 % en peso	Aldrich
Acetato de butilo	Disolvente c)	17,4 % en peso	Fluka

<i>Ejemplo 4 (según la invención)</i>			
catalizado			
Endurecedor H (al 60 %) (NCO-efectivo: 7,7%)	componente endurecedor que contiene grupos uretdiona a)	60,1 % en peso	Evonik Industries
Poliol 4640 (OHZ 630 mg de KOH/g)	Poliol b)	8,5 % en peso	Perstorp
Peso molecular 360 g/mol líquido			
Benzoato tetraetilamónico	Catalizador	0,5 % en peso	Evonik Industries
Araldit PT 912	Epóxido	1,5 % en peso	Huntsman
Ácido oxálico	Ácido	0,2 % en peso	Aldrich
Benzoína	Agente de desgasificación	0,2 % en peso	Aldrich
Acetato de butilo	Disolvente c)	30,4 % en peso	Fluka

5 Las sustancias de empleo de la tabla se mezclaron íntimamente en un mezclador previo, y a continuación se disolvieron en el disolvente indicado.

5 Para la producción de productos preimpregnados se impregnó el tejido de fibra de vidrio con la disolución de materiales de matriz. Los productos preimpregnados se secaron en el horno a temperaturas de 50 a 70°C, bajo aplicación de vacío hasta constancia de peso. La proporción de masa de fibra se determinó en el Ejemplo comparativo 1 (10 ensayos) en 49 %, en el Ejemplo 2 (10 ensayos) en 55 %, en el Ejemplo 3 en 48 % (10 ensayos) y en el Ejemplo 4 en 52 % (10 ensayos).

10 Presumiblemente debido a la elevada viscosidad, el producto preimpregnado del Ejemplo comparativo 1 mostraba una fuerte formación de burbujas, que condujo a una superficie muy irregular. Por lo tanto, este producto preimpregnado no se pudo transformar. Por el contrario, el producto preimpregnado del Ejemplo 2 según la invención condujo a una superficie cerrada sin formación de burbujas tras la eliminación del disolvente. Este producto preimpregnado se pudo transformar muy convenientemente. El producto preimpregnado del Ejemplo 3 según la invención condujo a una superficie cerrada con formación de burbujas reducida tras la eliminación de disolvente. Este producto preimpregnado se pudo transformar muy convenientemente, aunque no tan bien como en el Ejemplo 2. El producto preimpregnado del Ejemplo 4 condujo a una superficie cerrada sin formación de burbujas tras la eliminación de disolvente. Este producto preimpregnado se pudo transformar convenientemente.

15 **Medidas de DSC**

Las investigaciones por DSC (determinaciones de temperatura de transición vítrea y medidas de entalpía de reacción) se realizan con un Mettler Toledo DSC 821e según la norma DIN 53765.

Las investigaciones por DSC de los productos preimpregnados de los Ejemplos 1, o bien 2, arrojan los siguientes resultados:

20 Tab. 1: investigaciones por DSC antes y después de almacenamiento a 40°C

	Ej. comp 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4
Pico exotérmico (1 ^{er} calentamiento) en °C	200	203	196	174
Pico exotérmico (1 ^{er} calentamiento) entalpía de reacción en J/g	36	95	103	39
Tg (2 ^o calentamiento) en °C	94	97	119	121
Pico exotérmico (1 ^{er} calentamiento) en °C tras almacenamiento 28 días a 40°C	203	202	198	180
Pico exotérmico (1 ^{er} calentamiento) entalpía de reacción en J/g tras almacenamiento 28 días a 40°C	33	90	98	51
Tg (2 ^o calentamiento) en °C tras almacenamiento 28 días a 40°C	92	96	103	117

Las temperaturas de transición vítreas que se miden en el segundo calentamiento son las temperaturas de transición vítreas del material de matriz transformado/reticulado.

25 Las investigaciones por DSC de productos preimpregnados de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 antes y después de almacenaje se pueden extraer de la Tabla 1. Las entalpías de reacción medidas de los productos preimpregnados de los Ejemplos 2, 3 y 4 según la invención no disminuyen significativamente en el transcurso del almacenamiento, lo que demuestra la estabilidad al almacenamiento del material de matriz.

Producción de componente de compuesto

30 Los componentes compuestos se produjeron en una prensa para compuestos a través de una técnica de prensado conocida por el especialista. Los productos preimpregnados homogéneos producidos por medio de impregnación directa se prensaron en una prensa de mesa para dar materiales compuestos. En el caso de esta prensa de mesa se trata de Polystat 200 T de la firma Schwabenthan, con la que se prensaron los productos preimpregnados a temperaturas entre 120 y 200°C para dar las correspondientes placas compuestas. La presión se varió entre presión normal y 450 bar.

35 En los Ejemplos 2 y 3 según la invención se ajustó la temperatura de la prensa a 150°C y se aumentó a 180°C en el transcurso del prensado, se aumentó la presión a 5 bar tras una breve fase de fusión de 3 minutos, y se mantuvo hasta la extracción del componente compuesto de la prensa después de hasta 30 minutos. Los componentes compuestos duros, rígidos, resistentes a productos químicos y tenaces al impacto (géneros en forma de placa) se analizaron respecto al grado de endurecimiento (determinación a través de DSC). En el caso de la composición de poliuretano empleada, la reticulación es completa después de aproximadamente 20 minutos, ya no siendo detectable
40 tampoco una entalpía de reacción para la reacción de reticulación.

5 En el Ejemplo 4 según la invención (variante catalizada) se ajustó la temperatura de la prensa a 150°C y se aumentó a 180°C en el transcurso del prensado, se aumentó la presión a 5 bar tras una breve fase de fusión de 3 minutos, y se mantuvo hasta la extracción del componente compuesto de la prensa después de hasta 10 minutos. Los componentes compuestos duros, rígidos, resistentes a productos químicos y tenaces al impacto (géneros en forma de placa) se analizaron respecto al grado de endurecimiento (determinación a través de DSC). En el caso de la composición de poliuretano empleada, la reticulación es completa después de aproximadamente 20 minutos, ya no siendo detectable tampoco una entalpía de reacción para la reacción de reticulación.

10 El producto preimpregnado del Ejemplo comparativo 1 no según la invención no se pudo prensar debido a la formación de burbujas.

REIVINDICACIONES

1.- Productos preimpregnados

constituidos esencialmente por

- 5 A) al menos un soporte en forma de fibra, y
- B) un material de matriz a partir de al menos una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente
 - a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona, y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor por debajo de 40°C en forma sólida y por encima de 110°C en forma líquida, presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,
 - 10 b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,
 - c) en caso dado al menos un catalizador,

15 de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55.

2.- Productos preimpregnados según la reivindicación 1, caracterizados por que el material de matriz B) es líquido, altamente viscoso o sólido

20 3.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que el material de matriz B) presenta una Tg de al menos 30°C.

4.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que está contenido material en forma de fibra de vidrio, carbono, materiales sintéticos, como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales, como fibras de basalto o fibras cerámicas.

25 5.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que la composición de poliuretano reactiva B) contiene catalizadores adicionales, preferentemente dilaurato de dibutilestaño, octoato de cinc, neodecanoato de bismuto y/o aminas terciarias, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, en cantidades de 0,001 - 1 % en peso.

6.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, con al menos una composición de poliuretano B) altamente reactiva que contiene grupos uretdiona como material de matriz, que contiene esencialmente

- 30 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona como se define en la reivindicación 1, y
- b) al menos un componente resínico líquido b) como se define en la reivindicación 1;
- c) 0,1 a 5 % en peso de al menos un catalizador seleccionado a partir de sales amónicas cuaternarias y/o sales fosfónicas cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión;

35 y

d) 0,1 a 5 % en peso de al menos un cocatalizador, seleccionado a partir de

d1) al menos un epóxido,

y/o

40 d2) al menos un acetilacetato metálico y/o acetilacetato amónico cuaternario y/o acetilacetato fosfónico cuaternario;

e) en caso dado adyuvantes y aditivos conocidos por la química de poliuretanos,

7.- Productos preimpregnados según la reivindicación 6, conteniendo la composición de poliuretano altamente reactiva que contiene grupos uretdiona B)

- b) al menos un poliol líquido, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupos hidroxilo del componente b) se suprime 0,6 a 0,9 grupos uretdiona del componente a).

- 5 8.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que el componente resínico b) es líquido a 20 hasta 23°C, de modo especialmente preferente por debajo de 20°C.

- 9.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que como componente resínico líquido b), al menos uno, están contenidos polioles monoméricos, poliéteres, policaprolactonas, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos con un índice de OH de 50 a 2000 mg de KOH/gramo y un peso molecular medio de 62 a 3000 g/mol.

10.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones, presentando los productos preimpregnados una proporción volumétrica de fibra mayor que 10 %, preferentemente de 50-70 %, de modo especialmente preferente de 50 a 65 %.

- 11.- Productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, constituidos esencialmente por

A) y B)

y

C) al menos una lámina fijada sobre el producto preimpregnado a través de la composición de poliuretano B).

- 12.- Procedimiento para la producción de productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, constituidos esencialmente por

A) al menos un soporte en forma de fibra,

y

B) un material de matriz constituido por al menos una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente

- 25 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 110°C, y presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,

- 30 b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,

c) en caso dado al menos un catalizador,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55,

- 35 I. mediante producción de la composición de poliuretano reactiva B),

y

II. impregnación del soporte en forma de fibra A) con la composición de poliuretano B), que está disuelta opcionalmente en disolvente,

III. y en caso dado eliminación del disolvente.

- 40 13.- Procedimiento de impregnación en fusión directa para la producción de productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11,

constituidos esencialmente por

A) al menos un soporte en forma de fibra,

y

B) un material de matriz constituido por al menos una composición de poliuretano reactiva B) que contiene grupos uretdiona, que contiene esencialmente

5 a) al menos un endurecedor que contiene grupos uretdiona, basado en compuestos de poliadición de poliisocianatos alifáticos, (ciclo)alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos uretdiona y compuestos que contienen grupos hidroxilo, presentándose el endurecedor en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 110°C, y presentando un contenido en NCO libres menor que 5 % en peso y un contenido en uretdiona de 3-25 % en peso,

10 b) al menos un componente resínico b) líquido que contiene grupos hidroxilo, presentando éste una Tg o un punto de fusión menor que 25°C, y un índice de OH entre 50 y 2000 mg de KOH/gramo,

c) en caso dado al menos un catalizador,

de modo que ambos componentes a) y b) se presentan en una proporción tal que por cada grupo hidroxilo del componente b) se suprime 0,3 a 1 grupo uretdiona del componente a), preferentemente 0,45 a 0,55,

15 I. mediante producción de la composición de poliuretano reactiva B) en la fusión,

y

II. impregnación del soporte en forma de fibra A) con la fusión de B).

20 14.- Empleo de los productos preimpregnados según una de las reivindicaciones 1 a 11, con soportes en forma de fibra a partir de fibras de vidrio, carbono o aramida para la producción de compuestos en construcción de barcos y embarcaciones, en la técnica aérea y espacial, en construcción de automóviles, para vehículos de dos ruedas, preferentemente motocicletas y bicicletas, en los sectores de automoción, transporte, construcción, técnica médica, deportes, industria eléctrica y electrónica, instalaciones generadoras de energía, por ejemplo para palas de rotor en instalaciones de energía eólica.

25 15.- Componentes compuestos producidos a partir de productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.

16.- Componentes compuestos producidos a partir de productos preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, constituidos por A) al menos un soporte en forma de fibra y B) al menos una composición de poliuretano reticulada, preferentemente una composición de poliuretano reticulada que contiene grupos uretdiona.