

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 885 763**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013** **PCT/EP2013/053703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO13127734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013** **E 13706002 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.07.2021** **EP 2820061**

54 Título: **Sistemas de poliuretano 2k con temperatura alta de transición vítrea**

30 Prioridad:

28.02.2012 EP 12157299

28.02.2012 EP 12157301

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.12.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstraße 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

FERENCZ, ANDREAS;

THIELE, LOTHAR;

SCHMIDT, TAMARA;

BECKER, KONRAD;

LUPP, WOLFGANG;

ULLMANN, DUSTIN y

OKAMOTO, OLIVER-KEI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 885 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistemas de poliuretano 2k con temperatura alta de transición vítrea

5 La invención se refiere a una composición de PU 2K, es decir, una composición de dos componentes a base de un componente polioliol y un componente isocianato, en cuyo caso esta debe introducirse en moldes rellenos de fibra de baja viscosidad. La composición debe tener una alta temperatura de transición vítrea en el estado reticulado.

10 Las piezas moldeadas reforzadas con fibra deben tener altas propiedades mecánicas. Para ello es necesario que los materiales de matriz utilizados estén conectados de forma estable a los materiales de fibra. Todos los defectos tienen un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas. Por lo tanto, en la medida de lo posible, no debe haber cavidades, huecos y/o burbujas en la pieza correspondiente. Se conocen materiales de matriz adecuados basados en aglutinantes epoxi. Sin embargo, estos tienen diversas desventajas, por ejemplo, las reactividades de los sistemas son a menudo demasiado altas. Esto puede conducir a una fuerte reacción exotérmica de la mezcla de reacción, lo que también puede perjudicar las propiedades de los polímeros. Por este motivo, también se han desarrollado otros aglutinantes basados en sistemas reactivos de poliuretano de 2 componentes (sistemas PU 2K).

20 El documento WO2008/110602 describe una composición adhesiva de PU que consta de un componente que contiene compuestos con átomos de H de ácidos y un componente de poliisocianato junto con un catalizador de trimerización para los isocianatos.

25 El documento WO2011/067246 describe un sistema de resina que contiene poliisocianatos, compuestos con átomos de H de ácidos reactivos con el poliisocianato, un catalizador y un ácido de funcionalidad superior. El ácido debe ser soluble en el compuesto con los grupos H reactivos.

30 El documento WO 2010/023060 describe una mezcla de un compuesto reactivo con isocianato que contiene un catalizador de trimerización. Este se obtiene a partir del ácido ftálico o del ácido trimelítico mediante reacción con polioles, en cuyo caso deben observarse proporciones especiales de las cantidades.

El documento EP 0305140 describe un procedimiento para fabricar una pieza moldeada rígida con una composición de PU, en cuyo caso la mezcla reactiva tiene que contener poliisocianatos, polioles y un carbonato de alquilenos cíclico. Además, se incluye un catalizador preparado a partir de aminas terciarias y un carbonato de alquilenos.

35 El documento WO 2009/150010 describe una composición de polioles con un componente de isocianato, en la cual el componente de isocianato comprende al menos el 65% de los grupos NCO como grupos NCO impedidos estéricamente. La composición está destinada a ser utilizada en materiales de fibra como resina de matriz.

40 El documento WO 2009/080740 describe un adhesivo de poliuretano de 2 componentes que consta de un componente de polioliol que contiene del 2 al 30% en peso de al menos un diol de poliéster con un peso molecular superior a 1000 g/mol, del 5 al 35% en peso de al menos un polioliol con 3 a 14 grupos funcionales, 5 a 35% en peso de polioles hidrófugos, 2 a 65% en peso de otros aditivos y auxiliares, en cuyo caso el total debe ser del 100%, así como un componente reticulante de poliisocianatos en una relación NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1, y el adhesivo reticulado tiene una Tg superior a 50 °C.

45 El documento EP 1 464 661 proporciona composiciones poliméricas con memoria de forma que comprenden un isocianato bifuncional y/o un isocianato trifuncional y un polioliol con un peso molecular medio de 100 a 550 y con una relación molar de los grupos funcionales isocianato a polioliol de 0,9 a 1,1:1,0.

50 El documento EP 1 449 863 se refiere a un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma reforzado con fibra; el procedimiento comprende impregnar un material de fibra de carbono en una cantidad del 10 al 60% en volumen con una composición de polímero con memoria de forma para un plástico reforzado con fibra con una viscosidad de 1000 mPas o menos y un punto de transición vítrea (Tg) de 50 a 70 °C, que se prepara usando un diisocianato líquido bifuncional, un polioliol bifuncional que tiene un peso molecular de 1000 o menos y un extensor de cadena bifuncional que contiene grupos de hidrógeno activo con una relación molar de los grupos funcionales del diisocianato, polioliol y extensor de cadena de 5,0 a 1,0 : 1,0 : 4,0 a 0,2 y que comprende el endurecimiento posterior.

55 El documento US 5,071,939 divulga un compuesto de poliisocianurato, que se prepara a partir de una composición líquida que contiene un poliisocianato orgánico, un polioliol, que está presente individualmente o como un polioliol de poliéster mixto con un índice de OH de 40 a 400, y de un catalizador de trimerización que es un co-catalizador de una amina terciaria y un compuesto epoxi, en la cual la relación de poliisocianato orgánico y polioliol con respecto a la concentración del isocianato isocianurato se encuentra en el intervalo de 3,0 a 5,5 mmol/g.

60 Las composiciones mencionadas anteriormente se utilizan a menudo para fabricar piezas moldeadas reforzadas con fibras. Los materiales de fibra correspondientes se insertan en moldes cerrados, que luego se envuelven con los materiales mencionados anteriormente como una matriz de resina. Esto puede apoyarse mediante diversos

procedimientos, por ejemplo, aplicando presión, aumentando la temperatura o aplicando vacío. Dado que los defectos perjudican significativamente las propiedades de aplicación, es conveniente utilizar materiales de baja viscosidad.

Se ha demostrado que la viscosidad de los sistemas de PU se puede ajustar muy baja al comienzo de la reacción. Los aglutinantes deben fluir alrededor de todos los componentes de la fibra, ya que incluso las pequeñas burbujas que quedan en las fibras, por ejemplo, en las intersecciones, debilitan la pieza moldeada. Sin embargo, dado que las piezas moldeadas correspondientes también pueden tener dimensiones más grandes o formas complejas, es necesario que la viscosidad también permanezca baja durante un período de tiempo suficiente para llenar el molde. Sólo en estas circunstancias se puede garantizar que, en la medida de lo posible, no aparezcan defectos en el material de la matriz si se quiere conseguir un alto grado de relleno de las fracciones de fibra en la pieza componente. Por otro lado, sin embargo, la composición debe reticularse lo más rápidamente posible para permitir un desmoldeo rápido y aprovechar mejor los moldes.

Las composiciones conocidas mencionadas anteriormente tienen catalizadores especiales. Estos están destinados a asegurar que se retrase una reacción de reticulación de los grupos isocianato/OH. Con estos es posible retrasar el aumento de la viscosidad de las composiciones. Sin embargo, también ralentiza la reticulación final. También es habitual que dichos catalizadores estén presentes sólo en pequeñas cantidades. Por lo tanto, estos deben estar contenidos en una fracción que pueda medirse con precisión, ya que de lo contrario las propiedades no son reproducibles de modo suficiente para la fabricación industrial.

Otro requisito de los aglutinantes de matriz correspondientes es que, después de la reticulación, las propiedades mecánicas también permanezcan constantes en las condiciones externas. Se ha demostrado que un parámetro influyente en las propiedades mecánicas es la temperatura de transición vítrea (Tg). Esto puede verse influenciado por la elección de polioles y la densidad de reticulación, pero la viscosidad requerida para el tratamiento no debería verse afectada negativamente. En particular, la Tg se puede influir mediante la selección de los polioles o la densidad de reticulación, pero la viscosidad requerida para el tratamiento no debe verse afectada negativamente.

Por lo tanto, el objeto es proporcionar un sistema aglutinante de poliuretano que tenga una baja viscosidad en el estado no reticulado y que esta baja viscosidad se mantenga durante un período de tratamiento más largo. Después de la reticulación, deben obtenerse composiciones de matriz que tengan una temperatura de transición vítrea alta. Estas propiedades mecánicas también deben conservarse en las condiciones de uso y debe evitarse en la medida de lo posible la degradación del aglutinante reticulado. Además, los componentes deben ser estables individualmente en almacenamiento de modo que se garanticen procedimientos de fabricación reproducibles.

El objetivo se logra mediante una composición de poliuretano de dos componentes con una viscosidad de 20 mPas a 3000 mPas (EN ISO 2555, 25 °C), que contiene del 30 al 70% en peso de polioles de poliéster y/o poliéter con una funcionalidad superior a 2,5 y con un peso molecular de 200 g/mol a 3000 g/mol, 70 a 30% en peso de al menos un poliisocianato, 0,1 a 5% en peso de aditivos seleccionados entre estabilizantes, catalizadores y desmoldeantes, y la composición tiene una relación de NCO:OH de 2:1 a 1:2 y se emplean poliisocianatos, en los cuales del 3 al 25% molar de los grupos NCO de los poliisocianatos se convierten en uretonimina y la composición es libre de componentes que contienen amina y la composición reticulada tiene una temperatura de transición vítrea superior a 100 °C, medida con DSC, DIN 11357.

Un objeto adicional son los procedimientos para fabricar piezas moldeadas a partir de materiales de fibra y tales composiciones de PU 2K, así como los materiales compuestos de fibra obtenidos.

La composición de PU 2K según la invención consta de un componente polioliol y un componente reticulante. El componente polioliol contiene al menos un polioliol líquido y aditivos. El componente reticulante contiene los isocianatos y opcionalmente los aditivos que no reaccionan con los grupos NCO.

Los compuestos de polioliol habituales conocidos por el experto en la técnica pueden usarse como componente polioliol. Se pueden utilizar un gran número de alcoholes polifuncionales en el contexto de la invención. Estos polioles preferiblemente no deberían tener otros grupos funcionales reactivos con grupos NCO como, por ejemplo, grupos amino reactivos. Los compuestos con varios grupos OH pueden ser aquellos que tienen grupos OH terminales o pueden ser compuestos que tienen grupos OH colgantes distribuidos a lo largo de la cadena. Los grupos OH son aquellos que pueden reaccionar con isocianatos, en particular son grupos OH primarios o secundarios. Son adecuados polioles con 2 a 10, preferiblemente con 2 a 6 grupos OH por molécula. Pueden usarse mezclas de diferentes polioles siempre que se obtenga una funcionalidad promedio correspondiente. El peso molecular debe ser de 100 a 3000 g/mol (peso molecular promedio en número M_n , medido mediante GPC), preferiblemente de 200 a 1500 g/mol. Los polioles deben estar presentes en mezcla, preferiblemente en forma líquida a temperatura ambiente (25°C); en particular, cada polioliol es individualmente líquido.

Como polioles son adecuados, por ejemplo, los polioles de poliéster líquidos, que se pueden preparar mediante condensación de ácidos di- o tricarbónicos tales como ácido adipico, ácido sebácico y ácido glutárico, con dioles o trioles de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol o trimetilolpropano. Otro grupo de tales polioles a utilizar son

los poliésteres a base de lactonas, como policaprolactona. Dichos poliésteres con funcionalidad OH son conocidos por el experto en la técnica y están disponibles comercialmente. Son especialmente adecuados los polioles de poliéster que contienen dos o tres grupos OH terminales. Estos polioles de poliéster deben tener un peso molecular de hasta 2000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 500 a 1000 g/mol.

Sin embargo, también se pueden utilizar polioles de poliéster de origen petroquímico. Dichos polioles de poliéster se pueden preparar, por ejemplo, mediante la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos al menos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o más alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para obtener polioles de ésteres alquílicos con 1 a 12 átomos de carbono en el residuo de alquilo. Ejemplos de tales polioles son aceite de ricino o dioles dímeros. Estos polioles petroquímicos deben tener índices de hidroxilo de 50 a 400 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 300 mg de KOH/g, lo que corresponde a un peso molecular de aproximadamente 250 a 2000 g/mol.

Otros polioles de poliéster adecuados son polioles de policarbonato. Los policarbonatos se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar dioles tales como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, o mezclas de dos o más de ellos, con diarilcarbonatos, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno. Otro grupo de polioles a utilizar según la invención son las polilactonas, por ejemplo, poliésteres a base de ϵ -caprolactona. También son adecuados los polioles de poliéster que contienen uno o más grupos uretano en la cadena molecular.

También es posible utilizar polioles alifáticos. Estos deben tener una funcionalidad de 2 a 10, en particular de 2 a 6. Pueden ser los polioles conocidos, como etilenglicol, propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol graso dímero, glicerol, hexanotriol glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o alcohol neopentílico. También se pueden utilizar los denominados alcoholes de azúcar. Los alcoholes alifáticos adecuados tienen un peso molecular de 60 a 400 g/mol. Sin embargo, en particular, se utilizan alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de carbono que tienen de dos a cuatro grupos OH.

Un grupo particularmente adecuado son los polioles de poliéter, que son productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo tienen preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Estos pueden ser polioles de dos o más grupos funcionales; se prefieren polioles con 2, 3 o 4 grupos OH. Los ejemplos son etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol; alcoholes polifuncionales tales como glicerol, hexanotriol, trimetilolpropano, pentaeritritol, alcohol neopentílico; alcoholes de azúcar como manitol, sorbitol, metilglucósidos. Los polioles aromáticos correspondientes tales como resorcinol, hidroquinona, 1,2,2'-o 1,1,2-tris(hidroxifenil)etano también se pueden hacer reaccionar con los óxidos de alquileo. Otros polioles adecuados en el contexto de la invención se generan mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF). Se pueden usar copolímeros aleatorios y/o de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Se prefieren los polioles de poliéter con 2, 3 o 4 grupos OH. Los polioles de poliéter se preparan de una manera conocida por los expertos en la técnica y están disponibles comercialmente.

Se prefieren dioles o trioles de polioxietileno o polioxipropileno. El peso molecular de estos poliéteres puede ser de aproximadamente 200 a 3000 g/mol, en particular hasta 1000 g/mol.

Los polioles que contienen grupos amino terciarios no están contenidos en la composición. Estos empeoran las propiedades de aplicación. La funcionalidad de la mezcla de polioles debe ser superior a 2,5, en particular de 2,5 a 4. En una forma de realización de la invención, la composición se caracteriza porque los polioles utilizados son polioles de poliéster y/o, en particular, de poliéter de funcionalidad media de más de 2,5. Si la densidad de reticulación es insuficiente, el aglutinante de matriz reticulada no es suficientemente estable mecánicamente.

Los isocianatos multifuncionales son adecuados como poliisocianatos en el componente de isocianato. Los isocianatos contienen preferiblemente una media de 2 a 5, preferiblemente hasta 4, grupos NCO. Ejemplos de isocianatos adecuados son isocianatos aromáticos tales como diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4- o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros de diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de di- y tetraalquildifenilmetano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo (TODI) diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 4,4'-dibencilo; isocianatos alifáticos, tales como MDI hidrogenado (H12MDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,12-diisocianatododecano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de ácido graso dímero, diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno o éster bis-isocianato-etílico del ácido ftálico.

También es posible utilizar fracciones de prepolímeros de bajo peso molecular, por ejemplo, productos de reacción de MDI o TDI con dioles de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o trietilenglicol. Estos prepolímeros se pueden preparar haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato monomérico en presencia de dioles. El peso molecular de los dioles está generalmente por debajo de 1000 g/mol. Si es apropiado, el producto de reacción puede liberarse de isocianatos monoméricos por destilación.

También pueden estar contenidos productos de reacción de tales polioles con los diisocianatos modificados con NCO. La cantidad de estos productos de reacción debe elegirse de modo que se obtenga todavía una viscosidad suficientemente baja de la composición.

5 En una forma de realización se prefieren los diisocianatos aromáticos según la invención, en otra forma se utilizan preferentemente mezclas de isocianatos alifáticos y aromáticos. En particular, al menos el 50% en moles de los grupos NCO deben provenir de los isómeros de MDI (2,2'; 2,4'; 4,4'). Según la invención es necesario que la cantidad de grupos isocianato se reduzca por conversión en carbodiimidas y sus derivados, en particular en uretoniminas. Deben estar contenidos predominantemente derivados de uretonimina trifuncionales. La fracción de grupos NCO convertidos debe ser del 3 al 25% molar de los grupos NCO originalmente presentes. La mezcla de poliisocianatos debe poder fluir preferiblemente a temperatura ambiente (25°C). Para obtener composiciones estables, el componente de isocianato no debe contener ningún constituyente que provoque la conversión de los grupos NCO en las condiciones de almacenamiento o de aplicación.

15 Las composiciones de PU 2K según la invención pueden contener además coadyuvantes, que preferiblemente se mezclan total o parcialmente con el componente de polioliol. Por coadyuvantes se entienden sustancias que habitualmente se añaden en pequeñas cantidades con el fin de modificar las propiedades de la composición tales como, por ejemplo, viscosidad, comportamiento humectante, estabilidad, velocidad de reacción, formación de burbujas, caducidad o adherencia, y también para adaptar las propiedades de uso al propósito de aplicación. Ejemplos de coadyuvantes son agentes niveladores, agentes humectantes, catalizadores, agentes anti-envejecimiento, colorantes, agentes secantes, resinas y/o ceras.

La composición según la invención contiene además estabilizantes. Los estabilizantes en el contexto de esta invención son antioxidantes, estabilizantes de UV o estabilizantes de hidrólisis. Ejemplos de esto son los fenoles y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos y/o aminas del tipo "HALS" (estabilizante de luz de amina impedida) impedidos estéricamente, disponibles comercialmente.

También se pueden utilizar catalizadores. Como catalizadores se utilizan los compuestos organometálicos habituales conocidos en la química del poliuretano tales como, por ejemplo, compuestos de hierro, titanio, circonio, aluminio, plomo, bismuto o también, principalmente, de estaño. Preferiblemente es posible que estos catalizadores contengan, como mezcla o como complejo, en una relación molar de 0,25:1 a 2:1, compuestos polihidroxí seleccionados entre α -hidroxicetonas cíclicas y/o trifenoles con tres grupos OH adyacentes. En particular, se pueden usar compuestos de anillos de 5, 6 o 7 como α -hidroxicetonas cíclicas y se pueden usar derivados de 2,3,4 o 3,4,5-OH sustituidos con 1-alquilo, como trifenoles. Se trata de sustancias que actúan como agentes complejantes con los átomos metálicos mencionados anteriormente. Estos agentes complejantes deben tener una masa molar inferior a 500 g/mol o también pueden estar unidos a un soporte. En particular, estas sustancias son adecuadas como agentes complejantes que opcionalmente tienen otro grupo de OH, de COOH o de éster. De esta manera, durante la reacción de reticulación, este agente complejante también puede reaccionar con la composición reactiva y la matriz puede integrarse firmemente.

El catalizador se puede usar en una cantidad de 0,01 a aproximadamente 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

Una forma de realización de la composición de PU 2K se caracteriza porque como catalizador están contenidos compuestos de Sn, Ti o Bi, en particular catalizadores de Sn con agentes complejantes cíclicos seleccionados entre α -hidroxicetonas cíclicas o derivados de 1-alquil-2,3,4-trifenol o aminas terciarias cíclicas.

También es posible que estén contenidas pequeñas cantidades de plastificante, pastas colorantes o un tamiz molecular. Los compuestos líquidos que absorben la humedad durante el almacenamiento también se pueden utilizar como desecantes. Sin embargo, la cantidad de dichos constituyentes debería ser inferior al 10% en peso (basado en la composición 2K). Preferiblemente no están contenidos pigmentos, tamices moleculares, materiales de carga y/o plastificantes. Preferiblemente, la composición según la invención no debe contener ningún disolvente orgánico. Los compuestos sustancialmente no volátiles que se utilizan en pequeñas cantidades para dispersar o disolver aditivos no se consideran disolventes en este sentido.

Además, opcionalmente pueden estar presentes resinas. Pueden ser resinas naturales o resinas sintéticas. Una forma de realización particular utiliza resinas que contienen grupos OH, en particular resinas con varios grupos OH. Estos pueden reaccionar con los isocianatos. En una forma de realización preferida, la cantidad puede llegar hasta el 15% en peso.

Los aditivos se seleccionan y se añaden a los componentes de tal manera que haya estabilidad durante el almacenamiento. En particular, no se deben agregar aditivos, por ejemplo, ácidos carboxílicos mono- o polifuncionales que promuevan la formación de burbujas de gas como CO₂ en el adhesivo.

La composición de la invención contiene 30 a 70% en peso de polioles con una funcionalidad superior a 2,5, en particular polioles de poliéter y polioles de poliéster, 70 a 30% en peso de poliisocianatos, en cuyo caso 3 a 25% molar

de los grupos NCO están convertidos en uretoniminas, y en particular al menos el 50% molar de todos los grupos isocianato proceden de isómeros de MDI; del 0,1 al 5% en peso de aditivos son seleccionados entre estabilizantes, catalizadores y agentes desmoldantes. La mezcla está libre de componentes que contengan aminas, como catalizadores o polioles.

Para hacer posible una aplicación según la invención, una composición de PU 2K según la invención tiene una viscosidad en forma mixta de 20 a 3000 mPas (medida con Brookfield RTV, DIN ISO 2555), medida a una temperatura entre 20 y 60 °C. En particular, la viscosidad debe ser de 20 a 1000 mPas, medida entre 20 y 40 °C. La composición de PU 2K según la invención se puede aplicar a estas temperaturas. La viscosidad debe determinarse inmediatamente después de la mezcla, por ejemplo, hasta 2 minutos. Después de la mezcla, la viscosidad aumenta lentamente por la reacción de reticulación que se emplea.

La composición de PU 2K según la invención se puede utilizar de diversas formas en su tratamiento. Una forma de realización presenta un tiempo de tratamiento prolongado, que debería ser de más de 60 minutos. Otra forma de realización tiene una vida útil de más de 10 minutos, después de lo cual se puede observar una reticulación muy rápida. El tiempo de tratamiento debe entenderse como el tiempo después del cual la viscosidad de una mezcla ha aumentado a más de 3000 mPas a 25 °C. Para mezclas con una viscosidad más alta (más de 1500 mPas) el límite correspondiente es más de 5000 mPas. El tiempo de tratamiento puede verse influido por la elección de los isocianatos y los catalizadores.

Como resultado de la selección de los componentes, la composición de PU 2K según la invención tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 100°C (medida con DSC, DIN 11357); en otra forma de realización en particular de 100 a 130°C. La Tg alta es conveniente para obtener la estabilidad mecánica requerida del sistema de composite curado. La selección según la invención del polioli y del componente de isocianato oligomérico confiere a la composición un alto nivel de estabilidad mecánica. La estabilidad estructural del aglutinante de matriz se puede medir, por ejemplo, mediante el módulo de elasticidad. La composición según la invención asegura que este módulo de elasticidad sea superior a 1000 MPa a temperaturas entre -10°C y + 70°C (de manera análoga a DIN EN ISO 527).

Las composiciones de PU 2K según la invención son adecuadas como resina matriz para piezas moldeadas reforzadas con fibras (materiales composite). Estos se pueden utilizar en diversos procedimientos de aplicación, por ejemplo, en el procedimiento RTM (por Resin Transfer Moulding) o en el procedimiento de infusión.

También es objeto de la invención un procedimiento para fabricar materiales composite en los que se utilizan las composiciones de PU 2K según la invención. Las composiciones según la invención se aplican introduciéndolas en un molde.

Los materiales de fibra de alta resistencia conocidos son adecuados como componentes de materiales composite. Estos pueden estar hechos, por ejemplo, de fibras de vidrio; fibras sintéticas tales como fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, fibras de políimida o fibras de aramida; fibras de carbón; fibras de boro; fibras cerámicas de óxido o no óxido tales como fibras de óxido de aluminio/dióxido de silicio, fibras de carburo de silicio; fibras metálicas, por ejemplo, de acero o aluminio; o de fibras naturales como lino, cáñamo o yute. Estas fibras se pueden introducir en forma de esterillas, tejidos, tejidos de punto, mallas, vellones o mechas. También se pueden usar dos o más de estos materiales de fibra como mezcla. Pueden seleccionarse fibras de corte corto, aunque se utilizan preferiblemente fibras largas, en particular tejidos y mallas. El experto en la materia conoce tales fibras, mechas, mallas y tejidos de alta resistencia.

Las fibras se colocan en los moldes con una orientación predeterminada. La cantidad de materiales fibrosos puede ser muy elevada, en particular, se utilizan fracciones de fibra superiores al 60% (% en volumen) con respecto a la pieza moldeada. Si es necesario, también se pueden insertar más piezas de inserción. A continuación, se introduce la composición premezclada según la invención.

El procedimiento según la invención comprende dos formas de realización. El flujo se puede realizar mediante inyección a presión (moldeo por transferencia de resina o procedimiento RTM), si es necesario también con la ayuda de vacío, por poco tiempo. En este contexto, se prefieren las composiciones que tienen un tiempo de tratamiento más corto, pero luego muestran una reacción rápida. Otra forma de realización llena el molde aplicando vacío (procedimiento de infusión). En esta forma de realización es ventajoso un tiempo abierto prolongado. La viscosidad de la composición adecuada según la invención debe ser baja. Solo puede aumentar ligeramente incluso en las condiciones del procedimiento de llenado del molde. Según la invención, la mezcla de la composición debe estar entre 20 a 3000 mPas (EN ISO 2555, viscosímetro Brookfield, 25°C), preferiblemente por debajo de 1000 mPas, inmediatamente después del mezclado. Es importante asegurarse de que el caudal se elija de modo que el aire o los gases puedan escapar entre los materiales de fibra.

En la forma de realización para procedimientos de infusión es particularmente importante un tiempo de tratamiento prolongado, por lo que en esta realización en particular se utilizan composiciones que no contienen catalizador. El flujo sobre los materiales fibrosos, el desplazamiento de las burbujas de aire y el llenado del molde se pueden llevar a cabo

durante un período de tiempo más largo. Debido al lento curso o progreso de la reacción, los materiales de fibra se pueden incrustar completamente en el material de la matriz.

En la forma de realización como procedimiento RTM, el molde debe llenarse en poco tiempo. La mezcla de reacción turbia se lleva al molde bajo presión. La baja viscosidad inicial asegura que las fibras se puedan incrustar rápidamente. En esta forma de realización, las composiciones preferiblemente también contienen catalizadores. Después de poco tiempo, estos conducen a una aceleración de la reacción, por lo que el curado se efectúa rápidamente. Esto también puede apoyarse con un aumento de temperatura. Entonces es posible un breve tiempo de permanencia en el molde.

Dado que una reacción de reticulación comienza después de mezclar, es conveniente que se preparen y se traten inmediatamente solo las cantidades requeridas de la mezcla. Otra forma de operación produce la mezcla de PU de forma continua y la introduce en el molde.

Una vez que se ha llenado el molde, la composición comienza a endurecerse. Esto puede ocurrir sin suministro de calor adicional. El calor de reacción generado por la reacción de reticulación no conduce a un sobrecalentamiento local de los sustratos. Para acelerar la reacción de reticulación, es posible calentar el molde lleno. Se puede calentar a temperaturas de hasta 120 °C. Se consigue una reticulación más rápida del material de la matriz. Esto significa que el molde se puede quitar de la pieza moldeada antes y luego está disponible para otros pasos de la operación.

Las composiciones de PU 2K según la invención son particularmente adecuadas para incrustar materiales fibrosos, por ejemplo, para el procedimiento de infusión o para el procedimiento RTM. Los materiales de fibra conocidos están dispuestos e incrustados totalmente en una matriz de polímero. Además, el curado puede acelerarse mediante el control de temperatura específico del procedimiento e indirectamente a través de la composición predeterminada. La composición muestra una buena adherencia a los sustratos de fibra. Debido a la viscosidad reducida, se puede generar una matriz sin defectos, en particular se evitan burbujas en la pieza moldeada. Otra ventaja es que la selección del componente isocianato da como resultado una composición con alta resistencia mecánica. Las composiciones adecuadas según la invención, después de la reticulación como pieza composite, dan como resultado una alta estabilidad mecánica.

Otra ventaja de la composición es la estabilidad al almacenamiento incrementada de la composición almacenada por separado. Debido a la modificación química de los grupos NCO, el componente isocianato permanece estable en almacenamiento durante mucho tiempo; no se observa precipitación de componentes individuales en forma de turbidez o precipitado.

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos explican la invención.

Ejemplo 1:

Componente A

Triol de poliéter (sin aminas, Mn aprox.350)

Componente B

4,4'-MDI (13% de los grupos NCO como uretonimina)

Relación NCO:OH 1,2: 1

Procedimiento: los componentes se mezclan en un recipiente con un agitador de alta velocidad con exclusión de humedad, junto con un catalizador de Sn al 0,05%, y luego la mezcla se desgasifica al vacío con agitación.

Viscosidad (2 min): aprox. 200 mPas

Se moldearon muestras de ensayo (4 mm) de las mezclas y se reticularon durante 45 minutos a 95°C y 60 minutos a 150°C.

Módulo de elasticidad < 2200 MPa.

Ejemplo 2:

Las mezclas de MDI con un contenido fijo de carbodiimida/uretonimina se almacenan durante un período de 3 o 6 meses a diferentes temperaturas y se comprueba su estabilidad.

ES 2 885 763 T3

Mezclas de 2,4'-/ 4,4'-MDI	Contenido de carbodiimida/uretonimina	6 meses a 12°C	3 meses a 23°C	6 meses a 23°C
50% 2,4'-MDI	0%	sedimento	turbia	turbia
	10%	bien	bien	bien
35 % 2,4'-MDI	0%	turbia	turbia	turbia
	5%	bien	bien	bien
	10 %	bien	bien	bien

Los experimentos muestran una estabilidad de almacenamiento mejorada del componente isocianato en presencia de carbodiimida/uretonimina.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano de dos componentes con una viscosidad de 20 mPas a 3000 mPas (EN ISO 2555, 25 °C), que contiene
- 30 a 70% en peso de polioles de poliéster y/o poliéter con una funcionalidad superior a 2,5 y con un peso molecular de 200 g/mol a 3000 g/mol,
- 70 a 30% en peso de al menos un poliisocianato,
- 0,1 a 5% en peso de aditivos seleccionados entre estabilizantes, catalizadores y agentes de desmoldeo,
- la composición tiene una relación NCO:OH de 2:1 a 1:2 y se utilizan poliisocianatos, 3 a 25% molar de los grupos NCO de los poliisocianatos se convierten en uretonimina y la composición está libre de constituyentes que contienen amina y la composición reticulada tiene una temperatura de transición vítrea de más de 100 °C, medida con DSC, DIN 11357.
2. Composición de PU 2K según la reivindicación 1, caracterizada porque la mezcla tiene una viscosidad inferior a 1000 mPas (25°C).
3. Composición de PU 2K según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque contiene MDI y sus derivados de uretonimina como poliisocianato.
4. Composición de PU 2K según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene compuestos de Sn, Ti o Bi como catalizador, en particular catalizadores de Sn con agentes complejantes cíclicos seleccionados entre α -hidroxicetonas cíclicas o derivados de 1-alkil-2,3,4-trifenol.
5. Composición de PU 2K según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición está libre de catalizadores.
6. Composición de PU 2K según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la mezcla está sustancialmente libre de disolventes, plastificantes, ácidos carboxílicos y/o pigmentos.
7. Un procedimiento para producir materiales composite de fibra, en el que un molde exterior se llena con materiales de fibra y una composición líquida de PU 2K según una de las reivindicaciones 1 a 6 se introduce en este molde a presión.
8. Un procedimiento para producir materiales composite de fibra, en el que se proporciona un molde exterior relleno con materiales de fibra y se introduce una composición líquida de PU 2K según una de las reivindicaciones 1 a 6 en este molde aplicando vacío.
9. El procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el contenido de fibra es mayor/igual a 60% en volumen y la composición de PU 2K tiene una viscosidad de 20 a 3000 mPas.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la mezcla se reticula a una temperatura de hasta 120 °C.
11. Un material composite de fibras que contiene materiales fibrosos hechos de fibras orgánicas y/o inorgánicas, en el que una composición de PU 2K reticulado según una de las reivindicaciones 1 a 6 está contenida como material de matriz.
12. Material composite de fibras según la reivindicación 11, en el que el contenido de fibra es superior/igual al 60% en volumen.
13. Material composite de fibras según la reivindicación 12, en el que la matriz aglutinante reticulada tiene grupos uretonimina.