(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 818 580**

(51) Int. CI.:

C08G 18/48 (2006.01)
B29C 70/52 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2017 PCT/EP2017/073276**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2018 WO18054776**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2017 E 17768445 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 3515958**

(54) Título: **Materiales composites anisotrópicos basados en poliisocianatos**

(30) Prioridad:

20.09.2016 EP 16189653

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2021

(73) Titular/es:

COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:

HOCKE, HEIKO;
KÖTHER, ANDREA;
ACHTEN, DIRK;
ADERJAHN, DIETER;
REXMANN, BIANCA y
REIDENBACH, NICOLE

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Materiales composites anisotrópicos basados en poliisocianatos

La presente invención se refiere a nuevos materiales composites anisotrópicos y procedimientos de producción de los mismos. Los materiales composites se basan en la reticulación de los poliisocianatos y presentan una buena estabilidad a la intemperización y un procedimiento de producción simple.

Por lo general, los materiales de matriz polimérica utilizados para los materiales composites reforzados con fibras son resinas de poliéster (UP) y de polivinilo (VP) insaturadas, epóxidos, metacrilato de metilo, caprolactama, caprolactona y, desde hace poco, también sistemas de poliuretano aromático (PU). Estos materiales de matriz polimérica conocidos tienen la desventaja de una resistencia inadecuada a la intemperización en el material composite y, por lo tanto, tienen que ser pintados por lo general con pintura resistente a la intemperización cuando se utilizan en el exterior. Dicha operación de pintura se asocia con una complejidad y unos costes considerables en algunos casos, ya que la capa de pintura resistente a la intemperización a menudo se adhiere solo pobremente en la superficie del material composite reforzado con fibras, especialmente cuando se han utilizado agentes de separación en la producción del componente. Es más, el mantenimiento de los componentes es necesario con el fin de eliminar los posibles sitios de daño en la capa protectora y, por ende, evitar el ataque en el material composite subyacente. Por lo tanto, es deseable la provisión de materiales composites con buena estabilidad intrínseca a la intemperización.

Los polímeros con componentes de estructura de poliisocianurato son conocidos básicamente por su buena estabilidad térmica y resistencia química. Particularmente, los poliisocianuratos basados en isocianatos alifáticos tienen adicionalmente una muy buena estabilidad a la intemperización. Sin embargo, la trimerización completa de los diisocianatos para dar plásticos de poliisocianurato es difícil de controlar. Por este motivo, hasta la fecha, los poliisocianuratos alifáticos solo han encontrado hasta ahora un uso práctico como agentes de reticulación para sistemas de poliuretano en la química de la pintura y los adhesivos, cuya producción implica detener la reacción de trimerización a bajas conversiones y eliminar el exceso de diisocianato monomérico sin reaccionar. Por tanto, los documentos DE 31 00 263; GB 952 931, GB 966 338; US 3 211 703, US 3 330 828, EP 0 056 159 B1 y DE 32 19 608 A1 prevén llevar a cabo la reacción ya sea en dilución o solo hasta valores de conversión bajos con un control de temperatura muy preciso durante la producción de agentes de reticulación basados en isocianuratos a partir de diisocianatos monoméricos alifáticos y aromáticos alifáticos y aromáticos mixtos. En el presente documento no se forman específicamente plásticos de poliisocianurato reticulados, solo la formación de productos solubles oligoméricos de baja viscosidad.

La tesis de Theo Flipsen: "Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers for polymer optical fibre and amplifier applications", Rijksuniversiteit Groningen, 2000 describe la trimerización de HDI monomérico con un complejo de neodimio/éter corona como catalizador. El poliisocianurato obtenido, que se dice que tiene buenas propiedades ópticas, térmicas y mecánicas, fue estudiado en el contexto de la tesis por su idoneidad para aplicaciones ópticas, especialmente como fibra óptica polimérica. De acuerdo con Flipsen, solo en condiciones ideales con un catalizador de neodimio y éter corona soluble y con una reacción preliminar a 60 ºC o a temperatura ambiente y una reacción posterior a temperaturas de hasta 140 ºC se obtienen poliisocianuratos de alta transparencia que tienen una temperatura de transición vítrea (Tv) de 140 ºC durante un largo período superior a 24 h. Una desventaja del procedimiento descrito es que se trata de un procedimiento lento multietapas con un régimen de reacción complicado que no puede aplicarse en el procedimiento de pultrusión. Es más, el complejo de neodimio/éter corona utilizado como catalizador es muy costoso y, por lo tanto, no resulta económico para su uso en un procedimiento a escala industrial.

European Polymer Journal, vol. 16, 147-148 (1980) describe la trimerización catalítica muy lenta de los diisocianatos monoméricos a bajas temperaturas de 40 ºC para dar un plástico de poliisocianurato transparente. A tal fin, sin embargo, se requieren concentraciones muy altas de dimetóxido de dibutilestaño (aproximadamente 10 % en peso) como catalizador de trimerización, y estas tienen un efecto adverso grave en la estabilidad térmica y en la estabilidad del color de los productos. No se examinó la temperatura de transición vítrea (Tv) ni la resistencia al calor térmico. No se determinó el contenido de grupos isocianato libres dentro del material sólido. Solo se determinó la resistencia al cizallamiento a la tracción a temperatura ambiente, y mostró valores relativamente bajos. Otros diisocianatos como IPDI, TDI o MDI no dieron sólidos. Los largos tiempos de reacción de al menos 18 horas descritos en los mismos son desventajosos en la aplicación práctica y evitan el uso de estos materiales especialmente en los procedimientos de fabricación continua como característica, por ejemplo, de pultrusión. La situación es similar con respecto al procedimiento descrito en European Polymer Journal, vol. 14, 675-678 (1978).

El documento GB 1 335 958 describe la producción de un material composite de poliisocianurato mediante la impregnación de un tejido de fibra de vidrio con una mezcla 2:1 de isocianato de difenilmetileno (MDI) y trimetilhexametilendiamina (TMHDI) en presencia de una mezcla de bencildimetilamina/fenil glicidil éter como catalizador. El plástico de poliisocianurato se curó mediante un complicado régimen de temperatura durante un largo período de 16 h a 50 ºC, 1 h a 100 ºC, 1 h a 150 ºC y 3 h a 180 ºC. El procedimiento descrito tarda varias horas y no puede ser implementado para la pultrusión debido al complicado régimen de reacción.

Cheolas *y col.* en la patente WO 00/29459 describen sistemas de poliisocianurato y el procesamiento de los mismos mediante pultrusión con el fin de obtener materiales composites reforzados con una matriz de poliisocianurato. Los sistemas de poliisocianato utilizados incluyen un componente de poliol, opcionalmente un extensor de cadena y el isocianato. En la etapa de reticulación, tanto la formación de uretano como la de isocianurato son entonces catalizadas, de tal manera que haya una mezcla de grupos uretano e isocianurato en el material acabado. Los sistemas se basan exclusivamente en isocianatos aromáticos, que se sabe que no son estables a la intemperización y se descomponen bajo la radiación UV. Es más, el componente de poliol incluía componentes de poliéter que tampoco son estables a la intemperización. Las vidas útiles a temperatura ambiente fueron de solo 5 a 30 min, lo que hace imposible el uso de baños de inmersión abiertos para la impregnación de las fibras y requiere el uso de una caja de inyección.

Joshi *y col*. en el documento WO 02716482 A2 describen un material composite reforzado con fibras basado en poliuretano aromático que se ha producido por pultrusión mediante un baño de inmersión abierto y mediante trimerización como reacción de reticulación. Para la realización del procedimiento, el catalizador tiene que permanecer separado de la fase de resina realmente reactiva durante un período suficientemente largo y tiene que añadirse solo en una coyuntura definida con el fin de desencadenar la reacción de reticulación. Esto se logró mediante el suministro del catalizador separado de la resina por medio de un procedimiento de pulverización sobre la fibra impregnada con resina. El exceso de catalizador (y de resina) se elimina entonces antes de que el material llegue a la zona calentada en el bloque metálico y se cure. No se hizo mención al reciclaje habitual del exceso de catalizador o de la mezcla de catalizador/resina que se ha eliminado. De este modo, las ventajas del uso de un baño de inmersión abierto fueron eliminadas en parte por el complejo suministro de catalizador, la elevada complejidad resultante de los aparatos y el consumo de materiales, y el aumento del volumen de desechos. Es más, el material composite acabado, debido a su matriz de poliuretano aromático, tampoco es apto para su uso en el exterior sin un tratamiento adicional.

Magnotta y Harasin en el documento EP 2777915 A1 describen un material composite reforzado con fibras basado en poliuretano alifático, que ha sido producido por pultrusión y presenta buenas propiedades de intemperización y excelentes valores mecánicos. En el presente documento además, sin embargo, las propiedades de intemperización en particular se mejoran añadiendo los correspondientes aditivos como Tinuvin B 75. No es posible evaluar la matriz de poliuretano alifático puro ya que no se han realizado mediciones de la misma. Se utilizaron varios polioles de poliéter y poliisocianatos alifáticos, pero solo los sistemas rígidos basados en el diisocianato de isoforona y el 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano alcanzaron altos valores de Tv de relevancia práctica. Es más, debido a las características de la reacción, la corta vida útil y el uso de isocianatos que contienen monómeros, era necesario trabajar con una caja de inyección, lo que significa una complejidad adicional de los aparatos y un desembolso financiero.

El documento DE 10 2010 030 233 desvela materiales composites reforzados con fibras con una matriz basada en un aglutinante y un agente reticulante. La relación molar de grupos isocianato en el agente reticulante a grupos hidroxilo en el aglutinante no excede de 2:1. Un material similar se desvela en el documento DE 10 2010 041247. El documento WO 2012/101085 también desvela materiales composites basados en una matriz de poliuretano. Por tanto, la relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla de reacción no excede de 1,5:1.

El problema abordado por la presente invención fue de este modo el de proporcionar procedimientos y materiales que permiten la producción de materiales composites basados en poliisocianatos alifáticos. Las mezclas de reacción deben presentar vidas útiles suficientemente largas con una velocidad de reacción simultáneamente rápida en el procedimiento de reticulación, con el fin de permitir un uso sin problemas en los procedimientos de producción continua de materiales composites, por ejemplo por pultrusión. Los materiales composites resultantes, incluso sin recubrimiento adicional o el uso de aditivos específicos, deben ser notables por su alta estabilidad a la intemperización. Este problema se resuelve con las realizaciones que se definen en las reivindicaciones y en la descripción.

En una primera realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de pultrusión para la provisión de un material composite, que comprende las etapas que consisten en:

a) proporcionar una mezcla de resina reactiva que comprende al menos una composición de poliisocianato A y al menos un catalizador de reticulación B,

b) proporcionar una carga fibrosa C, cuyas fibras tienen una relación de aspecto de al menos 1000,

c) humedecer la carga fibrosa C con la mezcla de resina reactiva de la etapa a) del procedimiento, y

d) curar la mezcla de resina reactiva mediante una o más reacciones químicas, en el que al menos el 50 % de los grupos isocianato libres de la composición de poliisocianato A se reticulan para dar al menos una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona.

La expresión "material composite" es bien conocido por el experto en la materia. Los materiales composites se caracterizan porque consisten en al menos dos materiales diferentes que tienen propiedades materiales diferentes.

El presente caso se refiere a un material composite de fibra que consiste esencialmente en una matriz formada a partir de la composición de poliisocianato A y la carga fibrosa C. "Esencialmente", en este contexto, significa que otros componentes pueden estar presentes, pero que no exceden de una proporción en volumen del 25 %.

La "mezcla de resina reactiva" comprende todos los compuestos que son capaces de reaccionar entre sí formando estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona, uretano, alofanato y oxadiazintriona. Particularmente, comprende todos los compuestos con grupos isocianato libres, hidroxilo, amino y tiol.

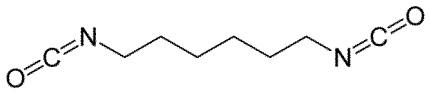
Composición de poliisocianato A

El término "poliisocianato", como se usa en el presente documento, es un término colectivo para compuestos que contienen dos o más grupos isocianato en la molécula (el experto en la materia entiende que esto significa grupos isocianato libres de la estructura general -N=C=O). Los representantes más simples e importantes de estos poliisocianatos son los diisocianatos. Estos tienen la estructura general O=C=N-R-N=C=O, en la que R, por lo general, representa radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.

Debido a la polifuncionalidad (≥ 2 grupos isocianato), es posible utilizar poliisocianatos para preparar una multitud de polímeros (p. ej., poliuretanos, poliureas y poliisocianuratos) y compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo, prepolímeros de uretano o aquellos que tienen estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona). Cuando generalmente se hace referencia en el presente documento a "poliisocianatos", esto significa poliisocianatos monoméricos y/u oligoméricos. Para comprender muchos aspectos de la invención, sin embargo, es importante distinguir entre diisocianatos monoméricos y poliisocianatos oligoméricos. Cuando generalmente se hace referencia en el presente documento a "poliisocianatos oligoméricos", esto significa poliisocianatos formados a partir de al menos dos moléculas de diisocianato monomérico, es decir, compuestos que constituyen o contienen un producto de reacción formado a partir de al menos dos moléculas de diisocianato monomérico.

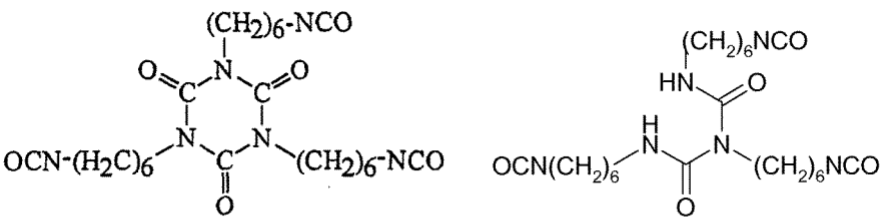
La preparación de poliisocianatos oligoméricos a partir de diisocianatos monoméricos también se denomina, en el presente documento, modificación de diisocianatos monoméricos. Esta "modificación", tal como se utiliza en el presente documento, significa la reacción de los diisocianatos monoméricos para dar poliisocianatos oligoméricos que tienen estructura de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona. Especialmente cuando se utilizan disolventes catalizadores que contienen grupos hidroxilo, los poliisocianatos oligoméricos que son adecuados de acuerdo con la invención también contienen estructuras de uretano y alofanato. Sin embargo, es preferible que las estructuras de alofanato y uretano constituyan solo una pequeña proporción de la cantidad total de estructuras que provocan la oligomerización.

Por ejemplo, el diisocianato de hexametileno (HDI) es un "diisocianato monomérico", ya que contiene dos grupos isocianato y no es un producto de reacción de al menos dos moléculas de poliisocianato:



HDI

Los productos de reacción que se forman a partir de al menos dos moléculas de HDI y todavía tienen al menos dos grupos isocianato, por el contrario, son "poliisocianatos oligoméricos" dentro del contexto de la invención. Los representantes de tales "poliisocianatos oligoméricos" son, procedentes de HDI monomérico, por ejemplo, isocianurato de HDI y biuret de HDI, cada uno de los cuales está formado por tres unidades monoméricas de HDI:



isocianurato de HDI biuret de HDI

(fórmulas estructurales idealizadas)

"Composición de poliisocianato A", en el contexto de la invención, se refiere al componente isocianato en la mezcla

de reacción inicial. En otras palabras, esta es la suma total de todos los compuestos en la mezcla de reacción inicial que tienen grupos isocianato. La composición de poliisocianato A se utiliza, pues, como reactivo en el procedimiento de acuerdo con la invención. Cuando se hace referencia en el presente documento a "composición de poliisocianato A", especialmente a "proporcionar la composición de poliisocianato A", esto significa que la composición de poliisocianato A existe y se utiliza como reactivo.

En principio, la composición de poliisocianato A puede contener poliisocianatos monoméricos y oligoméricos como componentes individuales o en cualquier relación de mezcla.

Puesto que los poliisocianatos oligoméricos, sin embargo, son menos volátiles que los poliisocianatos monoméricos, puede ser conveniente, por razones de seguridad laboral, reducir en la medida de lo posible la proporción de poliisocianatos monoméricos en la composición de poliisocianato A. Por esta razón, la composición de poliisocianato A, en una realización preferida de la presente invención, comprende poliisocianatos oligoméricos y tiene un bajo contenido de diisocianatos monoméricos, "bajo contenido de diisocianatos monoméricos" significa que la composición de poliisocianato A tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de no más del 20 % en peso.

"Bajo contenido en monómeros" y "bajo contenido en poliisocianatos monoméricos" se utilizan en el presente documento como sinónimo en relación con la composición de poliisocianato A.

En una realización de la invención, la composición de poliisocianato A consiste completamente o en una extensión de al menos 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 98 %, 99 % o 99,5 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos oligoméricos. Preferentemente, la composición de poliisocianato A consiste completamente o en una extensión de al menos 99,7 %, 99,8 % o 99,9 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos oligoméricos. Este contenido de poliisocianatos oligoméricos está basado en la composición de poliisocianato A, lo que significa que estos no se forman, por ejemplo, como producto intermedio durante el procedimiento de acuerdo con la invención, sino que ya están presentes en la composición de poliisocianato A utilizada como reactivo al comienzo de la reacción.

La composición de poliisocianato A utilizada es baja en monómeros. En la práctica, esto se puede lograr especialmente utilizando, como composición de poliisocianato A, poliisocianatos oligoméricos, en cuya preparación, la reacción de modificación presente ha sido seguida en cada caso por al menos una etapa de procedimiento adicional para la eliminación del exceso de poliisocianatos monoméricos sin convertir. Esta eliminación de los monómeros puede efectuarse de manera particularmente práctica mediante procedimientos conocidos per se, preferentemente por destilación de película fina a alto vacío o por extracción con disolventes adecuados que son inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

En una realización de la invención, la composición de poliisocianato A de acuerdo con la invención se obtiene por modificación de poliisocianatos monoméricos con eliminación posterior de monómeros sin convertir.

En una realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende poliisocianatos oligoméricos e incluye no más del 20 %, 15 %, 10 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 % o 0,5 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos monoméricos. Preferentemente, la composición de poliisocianato A comprende poliisocianatos oligoméricos e incluye no más del 0,3 %, 0,2 % o 0,1 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos monoméricos.

En una realización particular de la invención, se utiliza una composición de polímero A que comprende poliisocianatos oligoméricos y está libre o esencialmente libre de poliisocianatos monoméricos. "Esencialmente libre" significa en el presente documento que el contenido de poliisocianatos monoméricos no es superior al 0,5 % en peso, preferentemente no más del 0,3 %, 0,2 % o 0,1 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A. De manera sorprendente, esto conduce a una contracción volumétrica claramente menor en la reticulación. La menor exotermicidad de esta reacción todavía permite adicionalmente obtener polímeros de poliisocianurato de alta calidad, a pesar de las condiciones de reacción más rápidas y severas. Además, los poliisocianatos que tienen un bajo contenido de monómeros tienen un potencial de riesgo menor, lo que simplifica enormemente el manejo y procesamiento de los mismos.

Por otro lado, es posible, mediante el uso controlado de poliisocianatos monoméricos, ajustar con facilidad la viscosidad de la composición de poliisocianato A a las condiciones del procedimiento requeridas. En este caso, los monómeros añadidos actúan como diluyentes reactivos y también se incorporan a la matriz de polímero en la reticulación.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, se utiliza una composición de poliisocianato A rica en poliisocianatos monoméricos. Dicha composición de poliisocianato contiene altas proporciones de isocianatos monoméricos. Estas proporciones son preferentemente de al menos el 20 % en peso, más preferentemente de al menos el 40 % en peso, incluso más preferentemente de al menos el 60 % en peso y lo más preferentemente de al menos el 80 % en peso.

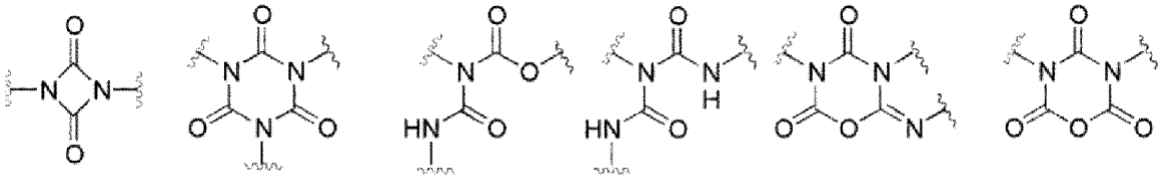
En una realización particular adicional de la invención, tanto una composición de poliisocianato de bajo contenido de

monómeros A como una composición de poliisocianato rica en monómeros A pueden comprender uno o más diisocianatos monoméricos extras. En este contexto, "diisocianato monomérico extra" significa que difiere de los poliisocianatos monoméricos que constituyen la mayor proporción de los poliisocianatos monoméricos presentes en la composición de poliisocianato A o los poliisocianatos monoméricos que se han utilizado para la preparación de los poliisocianatos oligoméricos presentes en la composición de poliisocianato A. La adición de diisocianato monomérico extra puede ser ventajosa para lograr efectos técnicos específicos, por ejemplo una dureza particular, una elasticidad o elongación deseada, o una temperatura de transición vítrea o viscosidad deseada, en el transcurso del procesamiento. Los resultados de particular relevancia práctica se establecen cuando la composición de poliisocianato A tiene una proporción de diisocianato monomérico extra en la composición de poliisocianato A de no más del 49 % en peso, especialmente no más del 25 % en peso o no más del 10 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A. Preferentemente, la composición de poliisocianato A tiene un contenido de diisocianato monomérico extra de no más del 5 % en peso, preferentemente no más del 2,0 % en peso, más preferentemente no más del 1,0 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A.

En una realización particular adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la composición de poliisocianato A puede contener monoisocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato de 1 o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de 2, es decir, que tiene más de dos grupos isocianato por molécula. Se ha encontrado que la adición de monoisocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato de 1 o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de dos es ventajosa para influir en la densidad de red y/o temperatura de transición vítrea del plástico de poliisocianurato. La funcionalidad promedio isocianato de la composición de poliisocianato A es mayor de 1, preferentemente mayor de 1,25, especialmente mayor de 1,5, más preferentemente mayor de 1,75 y lo más preferentemente mayor de 2. La funcionalidad promedio isocianato de la composición de poliisocianato A puede calcularse dividiendo la suma total de las funcionalidades isocianato de todas las moléculas de poliisocianato presentes en la composición de poliisocianato A por el número de moléculas de poliisocianato presentes en la composición de poliisocianato A. Los resultados de particular relevancia práctica se establecen cuando la composición de poliisocianato A tiene una proporción de monoisocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato de 1 o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de dos en la composición de poliisocianato A de no más del 20 % en peso, especialmente no más del 15 % en peso o no más del 10 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A. Preferentemente, la composición de poliisocianato A tiene un contenido de monoisocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato de 1 o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de 2 de no más del 5 % en peso, preferentemente no más del 2,0 % en peso, más preferentemente no más del 1,0 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A. Preferentemente, no se utiliza ningún monoisocianato monomérico que tenga una funcionalidad isocianato de 1 o isocianato monomérico que tenga una funcionalidad isocianato mayor de 2 en la reacción de trimerización de acuerdo con la invención.

Los poliisocianatos oligoméricos descritos en el presente documento son por lo general obtenidos por modificación de diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos simples o mezclas de dichos diisocianatos monoméricos.

Los poliisocianatos oligoméricos pueden, de acuerdo con la invención, tener especialmente estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona. En una realización de la invención, los poliisocianatos oligoméricos tienen, al menos, uno de los siguientes tipos de estructura oligomérica o mezclas de las mismas:



Uretdiona Isocianurato Alofanato Biuret Iminooxadiazindiona Oxadiazintriona

Se ha encontrado que, de forma sorprendente, puede ser ventajoso utilizar poliisocianatos oligoméricos que son una mezcla de al menos dos poliisocianatos oligoméricos, los al menos dos poliisocianatos oligoméricos difieren en cuanto a su estructura. Esta estructura se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona, y mezclas de las mismas. Particularmente, en comparación con las reacciones de trimerización con poliisocianatos oligoméricos de una sola estructura definida, las mezclas de partida de esta clase pueden conducir a un efecto en el valor de Tv, lo cual es ventajoso para muchas aplicaciones.

Se da preferencia al uso, en el procedimiento de acuerdo con la invención, de una composición de poliisocianato A que consiste en al menos un poliisocianato oligomérico que tiene estructura de biuret, alofanato, isocianurato y/o iminooxadiazindiona y mezclas de las mismas. Se da preferencia al uso, en el procedimiento de acuerdo con la

invención, de una composición de poliisocianato A que contiene no más del 20 % en moles, preferentemente no más del 10 % en moles, más preferentemente no más del 5 % en moles, incluso más preferentemente no más de 2 % en moles y especialmente no más de 1 % en moles de poliisocianatos oligoméricos que tienen estructura de uretano, por ejemplo prepolímeros de uretano. En una realización particularmente preferida de la invención, la composición de poliisocianato A, sin embargo, mientras se cumplen los límites superiores mencionados, no está completamente libre de grupos uretano y alofanato. Por esta razón, contiene preferentemente al menos 0,1 % en moles de grupos uretano y/o alofanato.

En otra realización, la composición de poliisocianato A que contiene poliisocianatos oligoméricos es aquella que contiene solo una única estructura oligomérica definida, por ejemplo exclusivamente o en su mayor parte la estructura de isocianurato. En general, como resultado de la preparación, sin embargo, varias estructuras oligoméricas diferentes están presentes una junto a la otra en la composición de poliisocianato A.

En el contexto de la presente invención, una composición de poliisocianato A es considerada como una composición de poliisocianato de una única estructura oligomérica definida cuando una estructura oligomérica seleccionada de entre el grupo formado por estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona está presente en una extensión de al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles, de manera especial preferentemente al menos 80 % en moles y particularmente al menos 90 % en moles, basado en cada caso en la suma total de todas las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona presente en la composición de poliisocianato A. En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una realización adicional, se utiliza, pues, una composición de poliisocianato A de una única estructura oligomérica definida, siendo la estructura oligomérica seleccionada entre el grupo que consiste en estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona.

En una realización adicional, los poliisocianatos oligoméricos son aquellos que tienen principalmente una estructura de isocianurato y que pueden contener la estructura de uretdiona, uretano, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona mencionada anteriormente solo como subproductos. Por tanto, una realización de la invención prevé el uso de una composición de polímero A de una única estructura oligomérica definida, siendo la estructura oligomérica una estructura de isocianurato y estando presente en una extensión de al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles, de manera especial preferentemente al menos 80 % en moles y particularmente al menos 90 % en moles, basado en cada caso en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona presente en la composición de poliisocianato A.

Es igualmente posible de acuerdo con la invención utilizar poliisocianatos oligoméricos que tienen muy sustancialmente una estructura sin isocianurato, y que contienen principalmente al menos uno de los tipos de estructura de uretdiona, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona mencionados anteriormente. En una realización particular de la invención, la composición de poliisocianato A consiste en una extensión de al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles, de manera especial preferentemente al menos 80 % en moles y particularmente al menos 90 % en moles, basado en cada caso en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona presente en la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos oligoméricos que tienen un tipo de estructura seleccionado entre el grupo que consiste en estructura de uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona.

Una realización adicional de la invención prevé el uso de una composición de poliisocianato A con bajo contenido de isocianurato que tiene, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona presente en la composición de poliisocianato A, menos de 50 % en moles, preferentemente menos de 40 % en moles, más preferentemente menos de 30 % en moles, y de manera especial preferentemente menos de 20 % en moles, 10 % en moles o 5 % en moles de estructuras de isocianurato.

Una realización adicional de la invención prevé el uso de una composición de polímero A de un único tipo de estructura oligomérica definida, siendo dicho tipo de estructura oligomérica seleccionado entre el grupo que consiste en estructura de uretdiona, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona y estando este tipo de estructura presente en una extensión de al menos 50 % en moles, preferentemente 60 % en moles, más preferentemente 70 % en moles, de manera especial preferentemente 80 % en moles y particularmente 90 % en moles, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona presente en la composición de poliisocianato A.

Las proporciones de estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A pueden calcularse, por ejemplo, a partir de las integrales de los espectros de 13C-RMN desacoplados por protones, ya que las estructuras oligoméricas mencionadas dan señales características, y cada una de ellas se basa en la suma total de las estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona presentes en la composición de

poliisocianato A.

Independientemente del tipo de estructura oligomérica subyacente (estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona), la composición de poliisocianato A para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene preferentemente una funcionalidad NCO (promedio) de > 1,0 a 6,0, preferentemente de 1,5 a 5,0, más preferentemente de 2,0 a 4,5.

Se establecen resultados de particular relevancia práctica cuando la composición de poliisocianato A a utilizar de acuerdo con la invención tiene un contenido de grupos isocianato de 8,0 % en peso a 60,0 % en peso. Se ha encontrado que es de particular relevancia práctica el momento en que la composición de poliisocianato A de acuerdo con la invención tiene un contenido de grupos isocianato de 14,0 % a 30,0 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A.

Se describen procedimientos de preparación de los poliisocianatos oligoméricos que contienen estructura de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en los documentos DE-A 1670 666, DE-A 1954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en los documentos EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.

En una realización adicional o alternativa de la invención, la composición de poliisocianato A se define porque contiene poliisocianatos oligoméricos que se han obtenido a partir de poliisocianatos monoméricos, independientemente de la naturaleza de la reacción de modificación utilizada, con observación de un nivel de oligomerización del 5 % al 45 %, preferentemente del 10 % al 40 %, más preferentemente del 15 % al 30 %. Por "nivel de oligomerización" se entiende en el presente documento el porcentaje de grupos isocianato originalmente presentes en la mezcla de partida que se consumen durante el procedimiento de preparación de la composición de poliisocianato A para formar estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, urea, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona.

Los compuestos de partida adecuados para los poliisocianatos oligoméricos son cualesquiera poliisocianatos monoméricos que se pueden obtener de diversas maneras, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o gaseosa, o por una ruta libre de fosgeno, por ejemplo por escisión térmica de uretano. Se establecen resultados particularmente buenos cuando los poliisocianatos monoméricos son diisocianatos monoméricos. Los diisocianatos monoméricos preferidos son aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo de 140 a 400 g/mol, que tienen grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, por ejemplo 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4' y 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano (H12MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatometil)norbornano (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametilciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1, 1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetrametil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3 y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (diisocianato de xilileno; XDI), 1,3 y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI) y bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)carbonato, 2,4 y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4' y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno y cualquier mezcla deseada de tales diisocianatos. Se pueden encontrar adicionalmente diisocianatos que son igualmente adecuados, por ejemplo, en Justus Liebigs Annalen der Chemie Volumen 562 (1949) págs. 75-136.

Además, también es posible en el procedimiento de acuerdo con la invención utilizar prepolímeros convencionales que llevan grupos extremo isocianato alifático o aromático, por ejemplo prepolímeros de poliéter, poliéster o policarbonato que llevan grupos extremo isocianato alifático o aromático, como mono- y poliisocianatos en la composición de poliisocianato A.

Los monoisocianatos monoméricos adecuados que pueden utilizarse opcionalmente en la composición de poliisocianato A son, por ejemplo, isocianato de n-butilo, isocianato de n-amilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de n-heptilo, isocianato de n-octilo, isocianato de undecilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de cetilo, isocianato de estearilo, isocianato de ciclopentilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 3- o 4-metilciclohexilo o cualquier mezcla deseada de tales monoisocianatos. Un ejemplo de un isocianato monomérico que tiene una funcionalidad isocianato mayor de dos que se puede añadir opcionalmente a la composición de poliisocianato A es 1,8-diisocianato de 4-isocianatometiloctano (triisocianatononano; TIN).

En una realización de la invención, la composición de poliisocianato A contiene no más del 80 % en peso, especialmente no más del 50 % en peso, no más del 25 % en peso, no más del 10 % en peso, no más del 5 % en peso o no más del 1 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos aromáticos. Como se utiliza en el presente documento, "poliisocianato aromático" significa un poliisocianato que tiene, al menos, un grupo isocianato unido aromáticamente. Se entiende que los grupos

isocianato unidos aromáticamente significan grupos isocianato unidos a un radical hidrocarbilo aromático.

En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza una composición de poliisocianato A que tiene grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente. Se entiende que los grupos isocianato unidos alifática o cicloalifáticamente, respectivamente, significan grupos isocianato unidos a un radical hidrocarbilo alifático o cicloalifático.

En otra realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza una composición de poliisocianato A que consiste en o que comprende uno o más poliisocianatos oligoméricos, en el que el uno o más poliisocianatos oligoméricos tiene/tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente.

En una realización adicional de la invención, la composición de poliisocianato A consiste en una extensión de al menos 55 %, 70 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 98 % o 99 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos oligoméricos que tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente. Experimentos prácticos han demostrado que se pueden lograr resultados particularmente buenos con las composiciones de poliisocianato A en las que los poliisocianatos oligoméricos presentes en las mismas tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente.

En una realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza una composición de poliisocianato A que consiste en o comprende uno o más poliisocianatos oligoméricos, en el que el uno o más poliisocianatos oligoméricos está/n basado/s en 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano (H12MDI) o mezclas de los mismos.

Catalizador de reticulación B

Los nuevos materiales composites anisotrópicos de acuerdo con la invención se obtienen mediante la reticulación de poliisocianatos, especialmente por trimerización de los grupos isocianato. El catalizador de reticulación B tiene por objeto desencadenar la reacción de reticulación de la mezcla de resina reactiva de manera controlada en una coyuntura deseada en la etapa d) del procedimiento.

El catalizador de reticulación B puede ser mezclado con un tipo de catalizador o diferentes tipos de catalizador, pero contiene al menos un catalizador que produce la trimerización de los grupos isocianato a isocianuratos o iminooxadiazindionas.

Dado que el procedimiento de acuerdo con la invención encuentra uso en particular en el contexto de la producción de materiales composites por pultrusión, los catalizadores de reticulación B adecuados se caracterizan por una combinación de una vida útil de reticulación suficientemente larga a temperatura ambiente y un curado rápido de la composición de poliisocianato A a temperaturas elevadas, como se define a continuación. El curado rápido es especialmente necesario para la pultrusión, ya que el tiempo de residencia de la pieza de trabajo en la herramienta de conformación es adecuada para el curado de la matriz, sin diseñar la herramienta de conformado con una longitud excesiva (alto desembolso de aparatos) o fijar una velocidad de tracción demasiado baja (baja productividad).

La velocidad de tracción en el procedimiento de acuerdo con la invención es preferentemente de al menos 0,2 metros/minuto (m/min), más preferentemente de al menos 0,5 m/min, incluso más preferentemente de al menos 0,8 m/min y lo más preferentemente de al menos 1,0 m/min.

El molde calentado en el que tiene lugar el curado tiene preferentemente una longitud de no más de 2,0 m, más preferentemente de no más de 1,5 m y los más preferentemente de no más de 1,0 m.

Por tanto, los catalizadores de trimerización adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son en principio todos los compuestos que provocan el curado de la composición de poliisocianato en un plazo de menos de 20 minutos, preferentemente menos de 10 minutos, más preferentemente en un plazo de menos de 5 minutos, especialmente en un plazo de menos de 2 minutos y lo más preferentemente en un plazo de menos de 1 minuto a 180 ºC. El término "curado" de la composición de poliisocianato A representa en el presente documento un estado en el que solo hay como máximo un 20 %, más preferentemente como máximo un 10 % y lo más preferentemente como máximo un 5 % de los grupos isocianato originalmente presentes en la composición de poliisocianato A. Lo más preferentemente, después de 10 minutos a 180 ºC, solo hay como máximo un 20 % de los grupos isocianato originalmente presentes.

La vida útil de una composición de poliisocianato A después de la adición del catalizador de reticulación B, como se define a continuación en la presente solicitud, es de al menos 5 minutos, especialmente de al menos 10 minutos, preferentemente de al menos 20 minutos, más preferentemente al menos una hora, incluso más preferentemente de al menos 3 horas y lo más preferentemente de al menos 24 horas. Las vidas útiles se determinan preferentemente a una temperatura de 28 ºC y más preferentemente de 23 ºC.

Particularmente, los catalizadores preferidos provocan el curado en un plazo de menos de 20 minutos a 180 ºC con

una vida útil de al menos 5 minutos. La vida útil en la presente realización se determina preferentemente a 23 ºC.

Muy particularmente, los catalizadores preferidos provocan el curado en un plazo de menos de 5 minutos a 180 ºC y con una vida útil de al menos 3 horas. La vida útil en la presente realización se determina preferentemente a 23 ºC.

Los catalizadores de trimerización de isocianato adecuados son, en principio, todos los compuestos que tienen las combinaciones definidas anteriormente de velocidad de curado y vida útil que aceleran la adición de grupos isocianato para dar grupos isocianurato y, como resultado, reticulan las moléculas que contienen grupos isocianato que están presentes.

El catalizador de trimerización es preferentemente una sal alcalina. Dicha sal se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en alcóxidos, amidas, fenóxidos, carboxilatos, carbonatos, hidrogencarbonatos, hidróxidos, cianuros, isocianuros, tiocianidas, sulfinatos, sulfitos, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos o fluoruros. El contraión se selecciona preferentemente entre el grupo de iones metálicos, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio y compuestos de azufre.

Asimismo son adecuadas las aminas terciarias simples, por ejemplo trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina o N,N'-dimetilpiperazina, y las hidroxialquilaminas terciarias descritas en el documento GB 2 221 465, por ejemplo trietanolamina, N-metildietanolamina, dimetiletanolamina, N-isopropildietanolamina y 1-(2-hidroxietil)pirrolidina, o los sistemas de catalizador que se conocen por el documento GB 2 222 161 que consisten en mezclas de aminas bicíclicas terciarias, por ejemplo DBU, con alcoholes alifáticos simples de bajo peso molecular.

Se da particular preferencia a los carboxilatos y a los fenóxidos con iones metálicos o amonio como contraión. Los carboxilatos adecuados son los aniones de todos los ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, preferentemente aquellos con ácidos mono- o policarboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los iones metálicos adecuados se derivan de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, cerio, estaño, titanio, hafnio o plomo. Los metales alcalinos preferidos son litio, sodio y potasio, más preferentemente sodio y potasio. Los metales alcalinotérreos preferidos son magnesio, calcio, estroncio y bario.

Se da una preferencia muy particular a los catalizadores de octoato y naftenato descritos en el documento DE-A 3 240 613, siendo estos octoatos y naftenatos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, cerio o plomo, o mezclas de los mismos con acetatos de litio, sodio, potasio, calcio o bario.

Asimismo, se da una preferencia muy particular al benzoato de sodio o al benzoato de potasio, a los fenóxidos de metales alcalinos conocidos por la patente GB 1 391 066 y la patente GB 1 386 399, por ejemplo, fenóxido de sodio o fenóxido de potasio, y a los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos, alcóxidos y fenóxidos conocidos por el documento GB 809 809.
Los catalizadores de trimerización B que cumplen los requisitos mencionados anteriormente sobre la vida útil y la velocidad de reacción en un grado particular son los compuestos metálicos básicos y las sales básicas de amonio cuaternario, especialmente los compuestos metálicos alcalinos básicos o metálicos alcalinotérreos.

En la presente solicitud, se entiende que "amonio cuaternario" significa un compuesto de fórmula NR_4^+ en la que el radical "R" comprende radicales orgánicos, especialmente radicales alquilo o arilo. Preferentemente, el amonio cuaternario es un compuesto de fórmula NR_4^+ en la que cada uno de los radicales R es independientemente un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

En el contexto del estudio que subyace a la presente invención, fue posible identificar de manera sorprendente un sistema de catalizador particularmente adecuado para el procedimiento de acuerdo con la invención. Este sistema de catalizador contiene preferentemente al menos un compuesto de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Se da una preferencia particular a los compuestos de metal alcalino. Especialmente preferido es un compuesto con potasio. El metal alcalino o el metal alcalinotérreo está preferentemente en forma iónica. Es muy particularmente preferido que los compuestos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo mencionados anteriormente son compuestos básicos.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, el metal alcalino o el metal alcalinotérreo está presente en una sal básica. Esta última se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en alcóxidos, amidas, fenóxidos, carbonatos, hidrogencarbonatos, hidróxidos, cianuros, isocianuros, tiocianidas, sulfuros, sulfitos, sulfinatos, fosfitos, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos y fluoruros. Se da una preferencia muy particular a las sales de ácidos carboxílicos. En el presente documento se da preferencia a los ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 20 y especialmente que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Se da una preferencia particular a las sales de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido 2-etilhexanoico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico o ácido cáprico. Se da una preferencia muy particular a las sales de ácido acético. En la realización más preferida, el catalizador es acetato de potasio.

En una realización preferida de la invención, los catalizadores desvelados como inventivos en el documento US 4.540.781, especialmente los compuestos de fórmulas (Ia), (IIa) y (IIIa), quedan excluidos del ámbito de protección de la presente solicitud.

El catalizador de trimerización B contiene preferentemente un poliéter. Esto se prefiere especialmente cuando el catalizador contiene iones metálicos. Los poliéteres preferidos se seleccionan de entre el grupo que consiste en éteres corona, dietilenglicol, polietilenglicoles y polipropilenglicoles. Se ha encontrado que es de particular relevancia práctica en el procedimiento de acuerdo con la invención utilizar un catalizador de trimerización B que contiene, como poliéter, un polietilenglicol o un éter corona, más preferentemente 18-corona-6 o 15-corona-5. Preferentemente, el catalizador de trimerización B comprende un polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 1000 g/mol, preferentemente de 300 g/mol a 500 g/mol y especialmente de 350 g/mol a 450 g/mol. Se da una preferencia muy particular a la combinación de sales básicas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tal como se ha definido anteriormente, con un poliéter.

En otra realización de la invención, el poliéter comprende al menos parcialmente bloques de construcción de óxido de etileno (-CH_2-CH_2-O-). Preferentemente, el poliéter comprendido por el catalizador de trimerización B comprende segmentos con al menos 2 o más unidades de óxido de etileno conectadas continuamente, más preferentemente con 4 o más unidades de óxido de etileno conectadas de forma continua, incluso más preferentemente con 5 o más unidades de óxido de etileno conectadas de forma continua y lo más preferentemente con 7 o más unidades de óxido de etileno conectadas de forma continua en la cadena polimérica. La expresión "conectadas de forma continua" se refiere al enlace directo entre dos bloques de construcción de óxido de etileno. Se ha encontrado que de tales poliéteres que tienen unidades de óxido de etileno conectadas de forma continua en la cadena de poliéteres dieron mejores efectos co-catalíticos especialmente en combinación con sales básicas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos comparados con otros poliéteres que no tienen unidades de óxido de etileno separadas o que solo tienen unidades de óxido de etileno separadas en la cadena polimérica.

El peso molecular promedio en número siempre se determina en el contexto de la presente solicitud mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) en tetrahidrofurano a 23 ºC. El procedimiento es de acuerdo con la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel", Parte 1 - Tetrahidrofurano como eluyente" (Sistema CPG de SECurity de PSS Polymer Service, caudal 1,0 ml/min; columnas: 2xPSS SDV linear M, 8x300 mm, 5 µm; detector RID). Las muestras de poliestireno de masa molar conocida se utilizan para la calibración. El peso molecular promedio en número se calcula con el apoyo del software. Los puntos de referencia y los límites de evaluación se fijan de acuerdo con la norma DIN 55672 Parte 1.

Los poliéteres también pueden llevar otras funcionalidades, por ejemplo en los extremos de la cadena de poliéter o en la cadena de poliéter, con el fin de asegurar una mejor solubilidad en la composición del poliisocianato A o una mejor acción co-catalítica. Los poliéteres derivatizados de esta clase también están cubiertos en el presente documento por el término "poliéter".

Los catalizadores de trimerización B muy particularmente preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención comprende acetato de potasio u octoato de potasio como sal de metal alcalino y polietilenglicoles como poliéter, especialmente acetato de potasio y polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 400 g/mol. El polietilenglicol tiene preferentemente una polidispersidad de menos de 5.

La concentración del catalizador, así como la temperatura, es un importante parámetro de ajuste para el procedimiento de producción de los materiales composites anisotrópicos de acuerdo con la invención. Si la concentración del catalizador en la mezcla de resina reactiva es demasiado baja, la reacción de reticulación general es demasiado lenta y el procedimiento es ineficiente. Si la concentración del catalizador en la mezcla de resina reactiva es demasiado alta, esto causa una reducción demasiado grande en la vida útil de la mezcla de resina, definida como el lapso de tiempo que transcurre desde la mezcla de la composición de poliisocianato A con el catalizador de reticulación B hasta la coyuntura en que la viscosidad de la mezcla de reacción a 23 ºC es tres veces el valor inicial, y el procedimiento ya no puede realizarse de manera práctica. El valor inicial de la viscosidad de la mezcla de resina reactiva se mide justo después de que se haya terminado de mezclar todos los componentes.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador de reticulación B se utiliza generalmente en una concentración basada en la cantidad de la composición de poliisocianato A utilizada de 0,04 % a 15,0 % en peso, preferentemente del 0,10 % al 8,0 % en peso y más preferentemente del 0,5 % al 5,0 % en peso. En este caso, para el cálculo de la concentración, el catalizador de trimerización B considerado no es más que la mezcla de al menos un compuesto básico de los metales alcalinos o metales alcalinotérreos y de al menos un poliéter.

Los catalizadores de trimerización B que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención generalmente tienen solubilidad o dispersibilidad suficiente en la composición de poliisocianato A en las cantidades que se requieren para la iniciación de la reacción de reticulación. Por lo tanto, el catalizador de trimerización B se añade preferentemente a la composición de poliisocianato A en forma pura.

"Adición del catalizador de trimerización B en forma pura" significa que la sal metálica y/o la sal de amonio cuaternario está disuelta o al menos suspendida en el poliéter. La proporción de la sal metálica y/o de la sal de amonio cuaternario en esta solución es inferior al 50 % en peso, preferentemente inferior al 25 % en peso, más preferentemente inferior al 20 % en peso o inferior al 15 % en peso, y especialmente inferior al 10 % en peso. Sin embargo, la proporción es en cualquier caso superior al 0,01 % en peso. Las proporciones mencionadas anteriormente se basan en el peso total de la sal de amonio cuaternario o sal metálica y poliéter.

En otra realización de la invención, la sal metálica y/o la sal de amonio cuaternario está disuelta o al menos suspendida en el poliéter. La proporción del catión de la sal metálica y/o de la sal de amonio cuaternario en esta solución es inferior al 25 % en peso, preferentemente inferior al 15 % en peso, más preferentemente inferior al 10 % en peso o inferior al 8 % en peso, y especialmente inferior al 5 % en peso. Sin embargo, la proporción es en cualquier caso superior al 0,001 % en peso. Las proporciones mencionadas anteriormente se basan en el peso total de la sal de amonio cuaternario o sal metálica y poliéter.

Opcionalmente, sin embargo, los catalizadores de trimerización B también se pueden utilizar disueltos en un disolvente orgánico adecuado para mejorar su capacidad de incorporación. El nivel de dilución de las soluciones de catalizador se puede seleccionar libremente dentro de un intervalo muy amplio.

Los disolventes de catalizador adecuados son, por ejemplo, disolventes que son inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, acetato de etilo, acetato de butilo, dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, acetato de etilenglicol monometil o monoetil éter, acetato de etil y butiléter de dietilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, diacetato de propilenglicol, acetona, metiletilcetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, lactonas, tales como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, pero también disolventes tales como N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, carbonato de 1,2-propileno, cloruro de metileno, dimetil sulfóxido, fosfato de trietilo o cualquier mezcla deseada de tales disolventes.

Si se utilizan disolventes de catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención, se da preferencia al uso de disolventes de catalizador que tengan grupos reactivos hacia isocianatos y puedan incorporarse en el plástico de poliisocianurato. Son ejemplos de tales disolventes los alcoholes simples mono o polihídricos, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-hexanol, 2-etil-1-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, los butanodioles isoméricos, 2-etilhexano-1,3-diol o glicerol; alcoholes de éter, por ejemplo 1-metoxi-2-propanol, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurfurílico, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol u otros polietilenglicoles líquidos de mayor peso molecular, polipropilenglicoles, polietilen/polipropilenglicoles mixtos y monoalquil éteres de los mismos; alcoholes de éster, por ejemplo monoacetato de etilenglicol, monolaurato de propilenglicol, mono y diacetato de glicerol, monobutirato de glicerol o monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol; alcoholes insaturados, por ejemplo alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico; alcoholes aralifáticos, por ejemplo alcohol bencílico; amidas N-monosustituidas, por ejemplo N-metilformamida, N-metilacetamida, cianoacetamida o 2-pirrolidinona o cualquier mezcla deseada de tales disolventes. El uso de tales disolventes de catalizador o la adición de al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes, uretanos, aminas, ureas, tioles, tiouretanos, alofanatos y biuret también es ventajoso porque se ha encontrado que la reacción catalítica de conversión del isocianato en grupos isocianurato o grupos iminooxadiazindiona se acelera por la presencia de donantes de hidrógeno como cocatalizadores. La concentración de donantes de hidrógeno, por ejemplo grupos uretano, en la mezcla de la composición de poliisocianato A y el catalizador de reticulación B está preferentemente en el intervalo de 0,1 % en moles a 20 % en moles, más preferentemente de 0,1 % en moles-5 % en moles.

Carga fibrosa C

Las fibras son de gran importancia para la producción de los nuevos materiales composites anisotrópicos de acuerdo con la invención. El experto en la materia sabe que las propiedades de los materiales composites reforzados con fibras anisotrópicos dependen en gran medida de la naturaleza de las fibras, el contenido de fibra, la orientación de la fibra y el tipo y la unión a la matriz. A través de una elección adecuada de estos parámetros, el experto en la materia es capaz de establecer las propiedades deseadas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el curado de la composición de poliisocianato A tiene lugar en presencia de una carga fibrosa C.

Son cargas C adecuadas, por ejemplo, todas las fibras inorgánicas, fibras orgánicas, fibras naturales o mezclas de las mismas que son conocidas por los expertos en la materia.

Según la invención, las cargas fibrosas C adecuadas son todas las fibras que tienen una relación de aspecto mayor de 1000, preferentemente mayor de 5000, más preferentemente mayor de 10.000 y lo más preferentemente mayor de 50.000. La relación de aspecto se define como la longitud de las fibras dividida por el diámetro.

Cumpliendo con la relación de aspecto definida anteriormente, las cargas fibrosas tienen preferentemente una longitud mínima de 1 m, más preferentemente 50 m y lo más preferentemente 100 m.

Las fibras inorgánicas preferidas son fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de boro, fibras de cerámica, fibras de óxido metálico, fibras de sílice y fibras de refuerzo metálicas. Las fibras orgánicas preferidas son fibras de aramida, fibras de polietileno, fibras de carbono, nanotubos de carbono, fibras de poliéster, fibras de nylon y fibras de plexiglás. Las fibras naturales preferidas son fibras de lino, fibras de cáñamo, fibras de madera, fibras de celulosa y fibras de sisal.

En una realización preferida de la invención, la carga fibrosa C se selecciona de entre el grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de carbono y mezclas de las mismas. Las fibras pueden estar en forma individual, pero también pueden ser tejidas en cualquier forma conocida por los expertos en la materia para dar esteras o vellones. Preferentemente inferior al 50 % en peso, más preferentemente inferior al 35 % en peso, incluso más preferentemente inferior al 20 % en peso y lo más preferentemente inferior al 10 % en peso de las fibras utilizadas están en forma de esteras o vellones.

Las fibras individuales tienen preferentemente un diámetro de menos de 0,1 mm, más preferentemente menos de 0,05 mm, e incluso más preferentemente menos de 0,03 mm.

En una realización preferida de la invención, hay un encolado en la superficie de las fibras. El encolado es una película de polímero fina que frecuentemente contiene grupos reactivos y que mejora la humectación con la resina o la unión entre la matriz y la fibra.

En una realización adicional de la invención, las fibras utilizadas muestran un bajo contenido de agua. El agua puede ser absorbida, por ejemplo, en la superficie de las fibras y entrar en reacciones secundarias no deseadas con grupos isocianatos más tarde. Por tanto, se ha encontrado que es ventajoso cuando el contenido de agua de las fibras es inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso, más preferentemente inferior al 2 % en peso, especialmente inferior al 1 % en peso y lo más preferentemente inferior al 0,5 % en peso, basado en el peso total de las fibras. En el mejor de los casos, las fibras tienen un contenido de humedad cero. Esto puede lograrse, si es apropiado, mediante una etapa de secado de las fibras que tiene lugar antes de la etapa c) de humectación. El contenido de humedad de las fibras puede determinarse mediante una medición gravimétrica antes y después del secado, preferentemente a 120 ºC durante 2 horas.

En una realización preferida de la presente invención, al menos 50 %, más preferentemente al menos el 70 %, incluso más preferentemente al menos el 80 % y lo más preferentemente al menos el 90 % de las fibras están orientadas paralelamente entre sí. Las fibras se orientan paralelamente entre sí cuando el ángulo entre ellas es menor de 15 grados, preferentemente menos de 10 grados e incluso más preferentemente menos de 5 grados en una longitud de 0,5 m, preferentemente 1 m y más preferentemente 2 m. Lo más preferentemente, el ángulo entre al menos el 90 % de las fibras en una longitud de 2 m no es mayor de 10 grados e incluso más preferentemente no mayor de 5 grados. El experto en la materia será consciente de que los detalles anteriores solo tienen sentido en el caso de utilización de fibras individuales. Si las fibras utilizadas están en forma de esteras o vellones, está claro por la disposición de las fibras en estos materiales que estas condiciones no se pueden cumplir.

La relación entre la composición de poliisocianato A, la carga fibrosa C y todos los demás constituyentes del material composite se selecciona preferentemente de manera que el contenido de fibra constituya al menos el 30 % en volumen, preferentemente el 45 % en volumen, incluso más preferentemente de al menos el 50 % en volumen, incluso más preferentemente todavía al menos el 60 % en volumen y lo más preferentemente al menos el 65 % en volumen del material composite curado.

Humectación

Para la producción de los materiales composites anisotrópicos de acuerdo con la invención, la carga fibrosa C se humedece en la etapa c) del procedimiento con la mezcla de resina reactiva de la etapa a) del procedimiento. Una buena humectación es necesaria para asegurar la transmisión de la fuerza entre las fibras en el componente acabado en una etapa posterior y para evitar inclusiones, por ejemplo aire.

En una realización de la invención, son adecuados todos los procedimientos conocidos que permiten una buena humectación de las fibras con la matriz de resina. Sin pretender ser exhaustivos, estos incluyen un baño de inmersión, una caja de inyección, procedimientos de pulverización, procedimientos de inyección de resina, procedimientos de infusión de resina con vacío o a presión, procedimientos de rodillo aplicador y laminación manual.

En una realización particular de la invención, se da preferencia al uso del baño de inmersión. Las fibras secas son arrastradas en el presente documento a través de un baño de resina abierto, con desviación de las fibras hacia y desde el baño de resina a través de rejillas de guía (procedimiento de baño). Como alternativa, las fibras también pueden ser arrastradas directamente a través del dispositivo de impregnación sin desviación (procedimiento de arrastre).

En una realización adicional de la invención, se da preferencia al uso de la caja de inyección. En el caso de la caja de inyección, las fibras son arrastradas sin desviación hacia la unidad de impregnación que ya tiene la forma del perfil posterior. Por medio de la presión, la mezcla de resina reactiva se bombea a la caja, preferentemente transversal a la dirección de la fibra. En general, la unidad de impregnación está directamente unida al molde de pultrusión.

La etapa de impregnación de la fibra puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua; se da preferencia a un procedimiento continuo. Un procedimiento "continuo" en el contexto de la invención es aquel en el que el transporte de las fibras no se detiene durante la impregnación.

Se ha encontrado que es ventajoso cuando las fibras que están en forma de haces de fibras, llamados hebras, se extienden antes de la etapa de impregnación para lograr una mejor impregnación de las fibras individuales. Esto se puede lograr, a modo de ejemplo, por la desviación en los rodillos de desviación o las rejillas de guía.

La viscosidad de las mezclas de resina reactiva tiene asimismo un efecto crucial en la humectación de las fibras. Por ejemplo, una viscosidad excesivamente alta dificulta la penetración de la resina en los espacios entre las fibras. Por lo tanto, se ha encontrado que es ventajoso que la viscosidad de la resina reactiva en las condiciones para la impregnación de las fibras en la etapa c) del procedimiento sea <30.000 mPas, preferentemente < 15.000 mPas, más preferentemente < 10.000 mPas, < 5000 mPas, < 3000 mPas, < 2000 mPas y especialmente < 1500 mPas. En el mejor de los casos, la viscosidad está entre 10 mPas y 1000 mPas.

La viscosidad de la mezcla de resina reactiva en la etapa c) de humectación puede ajustarse mediante varios procedimientos. Ejemplos de estos incluyen el uso de disolventes como en el caso de los catalizadores, o la adición de diluyentes reactivos, por ejemplo, los poliisocianatos monoméricos. También es posible ajustar la viscosidad de la mezcla de resina reactiva mediante el control de la temperatura, aunque hay que tener en cuenta la alteración de la vida útil.

Endurecimiento

El "curado" de la composición de poliisocianato A en la etapa d) del procedimiento es un procedimiento en el que los grupos isocianato presentes en la misma reaccionan entre sí o con grupos uretano ya presentes para formar estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona. En esta reacción, se consumen los grupos isocianato originalmente presentes en la composición de poliisocianato A. La formación de los grupos mencionados anteriormente da lugar a la reticulación de los poliisocianatos monoméricos y oligoméricos presentes en la composición de poliisocianato A.
El "curado" puede ser continuo o discontinuo, pero preferentemente es continuo. "Continuo" en el contexto de la invención significa que el transporte de las fibras no se detiene durante el "endurecimiento", por ejemplo en la pultrusión. Sin embargo, paradas cortas de menos de 5 segundos, preferentemente menos de 2 segundos, pueden producirse en el curso de un endurecimiento continuo, siempre que sean poco frecuentes en relación con la duración total del procedimiento. Las paradas "poco frecuentes" son las paradas mencionadas anteriormente cuando se producen no más de dos veces en 5 minutos. En el caso del curado discontinuo, el transporte de las fibras, por el contrario, se detiene al menos una vez durante al menos 5 segundos, preferentemente al menos 10 segundos, en 5 minutos.

Antes del endurecimiento, la carga fibrosa C humedecida con la composición de poliisocianato A está preferentemente dispuesta de tal manera que al menos el 50 %, más preferentemente al menos el 70 %, incluso más preferentemente al menos 80 % y lo más preferentemente al menos 90 % de las fibras están orientadas paralelamente unas con otras como se ha definido más arriba en la presente solicitud.

Puesto que la formación de isocianurato, dependiendo del catalizador utilizado, con frecuencia va acompañada de reacciones secundarias, por ejemplo dimerización para dar estructuras de uretdiona o trimerización para formar iminooxadiazindionas (denominadas trímeros asimétricos), y mediante reacciones de alofanatización en caso de presencia de grupos de uretano en el poliisocianato de partida, los términos "trimerización" y "reticulación" también representan como sinónimos estas reacciones secundarias que se producen adicionalmente en el contexto de la presente invención.

El efecto del curado de la composición de poliisocianato A es que los componentes de nitrógeno unidos dentro de las estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminooxadiazindiona preferentemente suman al menos un 60 %, más preferentemente al menos un 65 %, de manera especial preferentemente al menos un 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % y lo más preferentemente al menos un 95 % del contenido total de nitrógeno de la composición de poliisocianato A. Hay que tener en cuenta en el presente documento que, de acuerdo con la invención, solo una de las estructuras mencionadas anteriormente tiene que estar presente y, dependiendo de la naturaleza del catalizador de reticulación seleccionado, una o más de las estructuras mencionadas anteriormente también pueden estar completamente ausentes.

En una realización de la invención, por lo tanto, al menos 60 %, más preferentemente al menos el 65 %, de manera especial preferentemente al menos 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % y lo más preferentemente al menos el 95 % del contenido total de nitrógeno de la composición de poliisocianato A después del curado se une a estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret e iminooxadiazindiona.

Preferentemente, el efecto de la reacción de reticulación es que como máximo el 20 %, preferentemente como máximo 10 %, más preferentemente como máximo 5 %, incluso más preferentemente como máximo el 2 % y especialmente como máximo el 1 % del contenido total de nitrógeno de la composición de poliisocianato A está presente en grupos uretano y/o alofanato.

En una realización particularmente preferida de la invención, la composición de poliisocianato A curada, sin embargo, no está completamente libre de grupos uretano y alofanato. Por esta razón, contiene preferentemente al menos 0,1 % de grupos uretano y/o alofanato basados en el contenido total de nitrógeno.

En otra realización, trimerización significa que al menos el 50 %, preferentemente al menos el 60 %, más preferentemente al menos el 70 %, especialmente al menos el 80 % y preferentemente el 90 % de los grupos isocianato presentes en la composición de poliisocianato A forman al menos una estructura seleccionada de entre el grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona.

En una realización particular, sin embargo, trimerización significa que se catalizan de manera predominante las ciclotrimerizaciones de al menos el 50 %, preferentemente al menos el 60 %, más preferentemente al menos el 70 %, especialmente al menos el 80 % y lo preferentemente el 90 % de los grupos isocianato presentes en la composición de poliisocianato A para dar unidades estructurales de isocianurato. Por tanto, en el material acabado, las proporciones correspondientes del nitrógeno originalmente presente en la composición de poliisocianato A están unidas dentro de las estructuras de isocianurato. Sin embargo, las reacciones secundarias, especialmente aquellas para dar estructuras de uretdiona, alofanato y/o iminooxadiazindiona, se producen por lo general e incluso pueden utilizarse de manera controlada para afectar ventajosamente, por ejemplo, a la temperatura de transición vítrea (Tv) del plástico de poliisocianurato obtenido. Sin embargo, el contenido definido anteriormente de grupos uretano y/o alofanato de 0,1 % a 20 %, preferentemente del 0,1 % al 10 %, más preferentemente del 0,1 al 5 % y lo más preferentemente del 0,1 al 1 % del contenido total de nitrógeno de la composición de poliisocianato A también están presentes en la presente realización.

Con el fin de lograr las proporciones de estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret y iminooxadiazindiona descritas anteriormente en la resina curada, la relación de grupos isocianato libres a todos los demás componentes que tienen grupos capaces de reaccionar con grupos isocianato se selecciona de manera que la relación molar de grupos isocianato libres a la suma de grupos hidroxilo, amino y tiol en la mezcla de resina reactiva es de al menos 2,0:1,0, preferentemente 2,5:1,0, más preferentemente 5,0:1,0 y lo más preferentemente 10,0:1,0. Esta definición se aplica a todas las realizaciones descritas en la sección que se refiere al curado de la composición de poliisocianato A.

En el transcurso del endurecimiento de la composición de poliisocianato A se forma un cuerpo conformado, preferentemente un perfil. Un "perfil", como se entiende en la presente solicitud, es un cuerpo que tiene la misma sección transversal esencialmente en toda su longitud. El "perfil" tiene una longitud de preferentemente al menos 2 m, más preferentemente al menos 10 m e incluso más preferentemente al menos 50 m. Se da el caso explícito de que el perfil puede dividirse en múltiples segmentos después del curado de la composición de poliisocianato en la etapa d) del procedimiento. Las longitudes especificadas anteriormente se refieren entonces a un producto hipotéticamente indiviso como el que se origina en la etapa d) de endurecimiento y estaría presente sin más división.

En diversos procedimientos de producción de perfiles, por ejemplo, la pultrusión como se describe a continuación, puede ser el caso de que por razones técnicas la sección transversal del perfil al comienzo de la fabricación no sea todavía completamente estable. Asimismo, es concebible que se produzcan fallos durante o al final del procedimiento de producción. Por este motivo, un perfil tiene "la misma sección transversal esencialmente en toda su longitud", incluso cuando esta sección transversal no siempre se alcanza en todo momento por razones de fabricación. Se supone en el presente documento que estas secciones son cortas en relación con la longitud total del perfil. Dichas secciones con una sección transversal diferente son cortas cuando la longitud total de las mismas es inferior al 10 %, preferentemente menos del 5 % y lo más preferentemente menos del 1 % de la longitud total del hipotético perfil indiviso. Se entiende que una sección transversal diferente significa un valor que difiere en al menos un 10 % del valor medio o del valor deseado.

Los materiales composites en forma de perfil con una carga fibrosa que tiene fibras orientadas esencialmente paralelas entre sí pueden ser producidos por procedimientos de pultrusión.

La pultrusión es un procedimiento de producción continua para la fabricación de perfiles de plásticos reforzados con fibras. La construcción básica de un sistema de pultrusión consiste en la estructura de fibras, dispositivos para guiar las fibras, un dispositivo de impregnación, un molde de endurecimiento, dispositivos de tracción recíproca y una unidad de corte.

Las bobinas de hebras se almacenan en la estructura de fibras. Desde la estructura de fibras, las hebras de fibras son guiadas por medio de guías de fibras hasta el dispositivo de impregnación, en el que se efectúa la etapa de humectación con la resina reactiva. Las fibras ya están generalmente alineadas o preclasificadas en la forma del perfil deseado en una etapa posterior por medio de las guías de fibra o bien el dispositivo de impregnación. Además, si se requiere, las esteras, tejidos, entelados o no tejidos se pueden integrar en el procedimiento con el fin de optimizar las propiedades mecánicas para el uso deseado.

Posteriormente, las fibras impregnadas de resina se desplazan a través del molde de endurecimiento de conformación, en el que la reticulación de los grupos reactivos de la resina para dar el polímero (matriz) se lleva a cabo generalmente a través de una temperatura elevada. A esto le sigue frecuentemente una zona de enfriamiento, por ejemplo enfriamiento del aire, antes de que el producto semielaborado completo ahora sea arrastrado a través de los dispositivos de tracción alternos (tiradores). Estos aseguran el transporte continuo del material a lo largo del procedimiento de pultrusión. En la última etapa del procedimiento, el material se corta a la longitud deseada. Esto se realiza frecuentemente utilizando una "sierra volante", lo que significa que la sierra funciona a la misma velocidad que el material y, al hacerlo, lo corta. De esta manera, se obtiene un borde de corte recto, y se evita que el perfil

retroceda y que el procedimiento se detenga durante la etapa que consiste en serrar.

Independientemente de la configuración exacta del procedimiento descrito anteriormente, la etapa d) de curado se caracteriza porque el "curado" de la composición de poliisocianato A se logra según se define más adelante en la presente solicitud en relación con el catalizador dentro de los períodos de tiempo especificados en la misma. El curado se efectúa preferentemente a temperaturas entre 80 ºC y 350 ºC, más preferentemente entre 100 ºC y 300 ºC y lo más preferentemente entre 150 ºC y 250 ºC.

Para asegurar un procedimiento de pultrusión de máxima eficiencia, el curado en la etapa d) de curado, en una realización particular de la invención, se efectúa a temperaturas de curado superiores a 150 ºC, preferentemente superiores a 180 ºC, más preferentemente superiores a 200 ºC, incluso más preferentemente superiores a 210 ºC, superiores a 220 ºC, y lo más preferentemente superiores a 230 ºC.

Aditivos/agentes de desmoldeo

Los materiales composites de poliisocianurato que pueden obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la invención, incluso tal cuales, es decir, sin la adición de auxiliares y aditivos apropiados D, presentan una muy buena estabilidad a la luz y/o resistencia a la intemperización. No obstante, opcionalmente es posible utilizar auxiliares y aditivos D convencionales también en la producción de los mismos, por ejemplo cargas convencionales, estabilizadores de UV, antioxidantes, agentes de liberación de molde, eliminadores de agua, aditivos antideslizantes, desespumantes, agentes de nivelación, aditivos de reología, retardantes de llama y/o pigmentos (orgánicos e inorgánicos). Estos auxiliares y aditivos D, excluyendo las cargas D_w y los retardantes de llama, están por lo general presentes en el material composite de poliisocianurato en una cantidad inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente hasta el 3 % en peso, basados en la composición de poliisocianato A. Los retardantes de llama están por lo general presentes en el material composite de poliisocianurato en cantidades de no más del 70 % en peso, preferentemente no más del 50 % en peso y, más preferentemente, no más del 30 % en peso, calculado como la cantidad total de retardantes de llama utilizados, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A.

Los aditivos D se añaden a la composición de poliisocianato A o a la mezcla de resina reactiva de la etapa a) del procedimiento antes de la humectación de las fibras en la etapa c) del procedimiento. Preferentemente, la adición se efectúa directamente antes de la etapa a) del procedimiento, entre las etapas a) y b) del procedimiento, o después de la etapa b) del procedimiento.

Las cargas adecuadas D_w) son, por ejemplo, $Al(OH)_3$, $CaCO_3$, dióxido de silicio, carbonato de magnesio, TiO_2, ZnS, minerales que comprenden silicatos, sulfatos, carbonatos y similares, tales como magnesita, barita, mica, dolomita, caolín, minerales de arcilla, pigmentos metálicos, por ejemplo basado en latón o aluminio, y también en negro de carbón, grafito, nitruro de boro y otras cargas habituales conocidas. Estas cargas D_w) se utilizan preferentemente en cantidades de no más del 50 % en peso, preferentemente no más del 30 % en peso, más preferentemente no más del 20 % en peso, incluso más preferentemente no más del 15 % en peso, especialmente no más del 10 %, 5 %, 3 % en peso, calculado como la cantidad total de cargas utilizadas, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A.

Los estabilizadores de UV D_x) adecuados pueden seleccionarse preferentemente entre el grupo que consiste en derivados de piperidina, por ejemplo, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-1,4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)suberato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)dodecanodioato; derivados de benzofenona, por ejemplo, 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-4-metoxi-, 2-hidroxi-4-octoxi-, 2-hidroxi-4-dodeciloxi o 2,2'-dihidroxi-4-dodeciloxibenzofenona; derivados de benzotriazol, por ejemplo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*terc*-pentilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-(1-metil-1-feniletil)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 3-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilpropionato) de isooctilo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol; oxalanilidas, por ejemplo, 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxioxalanilida; ésteres salicílicos, por ejemplo salicilato de fenilo, salicilato de 4-*terc*-butilfenilo, salicilato de 4-*terc*-oxilfenilo; derivados de éster cinámico, por ejemplo, metil α-ciano-β-metil-4-metoxicinamato, butil α-ciano-β-metil-4-metoxicinamato, etil α-ciano-β-fenilcinamato, isooctil α-ciano-β-fenilcinnamato; y derivados del éster malónico, tales como 4-metoxibencilidenmalonato de dimetilo, 4-metoxibencilidenmalonato de dietilo, 4-butoxibencilidenmalonato de dimetilo. Estos estabilizadores de luz preferidos pueden emplearse individualmente o en cualquier combinación deseada entre sí.

Son estabilizadores de UV D_x) particularmente preferidos para los materiales composites de poliisocianurato producibles de acuerdo con la invención aquellos que absorben la radiación de longitud de onda < 400 nm. Estos incluyen, por ejemplo, los derivados de benzotriazol mencionados. Los estabilizadores de UV especialmente preferidos son 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y/o 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol.

Opcionalmente, es posible añadir uno o más de los estabilizadores de UV D_x) mencionados a modo de ejemplo para la composición de poliisocianato A), preferentemente en cantidades de 0,001 % a 3,0 % en peso, más preferentemente, de 0,01 a 2 % en peso, calculado como la cantidad total de estabilizadores de UV utilizados, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A.

Son antioxidantes D_y) adecuados, preferentemente, fenoles estéricamente impedidos, que pueden seleccionarse preferentemente entre el grupo que consiste en vitamina E, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (ionol) y derivados de los mismos, tetraquis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, bis(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, 2,2'-tiobis(4-metil-6-*terc*-butilfenol) y bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietilo. Otras clases de antioxidantes son los estabilizadores amínicos impedidos, y los llamados bases HAS y bases HALS. Los representantes típicos son bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato, N-fenilbencenoamina, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno, n-butil 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil bis(1,2,2,6-pentametil-4-piperidinil)malonato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato y bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato. Clases adicionales son los triésteres de ácido fosfórico (fosfitos) y los tioéteres. Si se requiere, todos los oxidantes se pueden utilizar individualmente o en cualquier combinación deseada entre sí.

Estos antioxidantes D_y se utilizan preferentemente en cantidades de 0,001 % a 5,0 % en peso, más preferentemente, de 0,1 a 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de antioxidantes utilizados, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede, aparte de las pequeñas cantidades de cualquier disolvente de catalizador que se vaya a utilizar además, llevarse a cabo de manera libre de disolventes.

Los auxiliares y aditivos D adicionales añadidos, finalmente, también pueden ser agentes de liberación de molde D_z internos.

Estos son, preferentemente, los tensioactivos no iónicos que contienen unidades perfluoroalquilo o polisiloxano conocidos como agentes de liberación de molde, sales de alquilamonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetiletilamonio, cloruro de trimetilestearilamonio, cloruro de dimetiletilcetilamonio, cloruro de trietildodecilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio y cloruro de dietilciclohexildodecilamonio, monoalquil y dialquil fosfatos ácidos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, por ejemplo fosfato de etilo, fosfato de dietilo, fosfato de isopropilo, fosfato de diisopropilo, fosfato de butilo, fosfato de dibutilo, fosfato de octilo, fosfato de dioctilo, fosfato de isodecilo, fosfato de diisodecilo, fosfato de dodecilo, fosfato de didodecilo, fosfato de tridecanol, bis(tridecanol) fosfato, fosfato de estearilo, fosfato de diestearilo, ceras tales como la cera de abejas, cera de montana u oligómeros de polietileno, sales metálicas y ésteres de ácidos grasos y aceitosos tales como el estearato de bario, estearato cálcico, estearato de cinc, estearato de glicerol y laurato de glicerol, ésteres de alcoholes ramificados y no ramificados alifáticos que tienen de 4 a 36 átomos de carbono en el radical alquilo, y cualquier mezcla deseada de tales agentes de liberación de molde.

Los agentes de liberación de molde D_z particularmente preferidos son ésteres de ácido graso y sales de los mismos mencionados, y también fosfato mono- y dialquil ácido mencionados, lo más preferentemente aquellos que tienen de 8 a 36 átomos de carbono en el radical alquilo.

Los agentes de liberación de molde D_z internos se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención, si es adecuado, en cantidades del 0,01 % al 15,0 % en peso, preferentemente, del 0,02 al 10,0 % en peso, más preferentemente, del 0,05 al 7,0 % en peso, especialmente del 0,1 % al 5 % en peso y lo más preferentemente del 0,3 % al 3 % en peso, calculado como la cantidad total de agente de liberación de molde interno utilizado, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A.

En el estudio que subyace a la presente invención, se ha encontrado que, de forma sorprendente, la adición de sales de ácidos grasos, especialmente sales de estearato, a la composición de poliisocianato A permite que las fuerzas de tracción en la pultrusión se reduzcan considerablemente en condiciones por lo demás idénticas. Al mismo tiempo, hay un claro aumento en la calidad de la superficie de los pultrudados, la superficie se vuelve más blanda y la abrasión a la salida del molde de calentamiento se reduce claramente. Es más, debido a la menor fricción, la tasa de pultrusión (para una fuerza de tracción dada) puede ser aumentada, lo que hace que el procedimiento sea más eficiente.

En consecuencia, en una realización particularmente preferida de la invención, sales de estearato, especialmente estearato de cinc y/o estearato de calcio, se utilizan como agente de desmoldeo. Se da una preferencia muy particular al estearato de cinc. Estos agentes de liberación de molde se utilizan en cantidades inferiores al 10 % en peso, preferentemente inferiores al 5 % en peso, preferentemente inferiores al 2 % en peso y lo más preferentemente inferiores al 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A. Es preferible en el presente documento que la composición de poliisocianato A contenga al menos un 0,001 % en peso de sales de estearato, preferentemente > 0,01 % en peso, incluso más preferentemente > 0,1 % en peso y lo más preferentemente > 0,25 % en peso, basado en el peso total de la misma.

En una realización particularmente preferida de la invención, sales de estearato, particularmente estearato de cinc

y/o estearato de calcio y especialmente estearato de cinc, se utilizan en combinación con uno o más agentes de liberación de molde internos en la pultrusión. Los agentes de liberación de molde adicionales pueden ser ésteres fosfóricos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o amidas, derivados de siloxano, alcoholes de cadena larga, por ejemplo isotridecanol, ceras y ceras de montana, y cualquier mezcla deseada de los mismos. La relación de mezcla entre la sal de estearato y los agentes de liberación de molde adicionales puede ser optimizada arbitrariamente por el experto en la materia de acuerdo con la forma del perfil y las condiciones de pultrusión, pero es preferentemente inferior al 90 % en peso, preferentemente inferior al 50 % en peso, especialmente inferior al 30 % en peso y lo más preferentemente entre el 2 % y el 25 % en peso de sal de estearato, basado en la cantidad de todos los agentes de liberación de molde internos utilizados. El contenido total de todos los agentes de liberación de molde internos es el que se indica arriba.

Material composite

Un material composite se puede obtener con la ayuda del procedimiento descrito anteriormente. Por tanto, la presente invención se refiere a, en una realización adicional, un material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad y que se obtiene por un procedimiento de pultrusión, que comprende las etapas que consisten en:

a) proporcionar una mezcla de resina reactiva que comprende al menos una composición reactiva de poliisocianato A y al menos un catalizador de reticulación B,
b) proporcionar una carga fibrosa C, cuyas fibras tienen una relación de aspecto de al menos 1000,
c) humedecer la carga fibrosa C con la mezcla de resina reactiva de la etapa a) del procedimiento,
d) curar la carga fibrosa impregnada con resinas mediante una o más reacciones químicas, en el que al menos el 50 % de los grupos isocianato libres de la composición de poliisocianato A se reticulan para dar al menos una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona.

Todas las definiciones que se han dado más arriba en la presente solicitud con respecto al procedimiento son también aplicables con respeto a la presente realización de la invención.

En una realización adicional, la presente invención se refiere a un material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad y comprende fibras C que tienen una relación de aspecto de al menos 1000, cuyo módulo de flexión en dirección axial es de al menos 30 GPa, en el que el material composite tiene un contenido de nitrógeno de al menos el 9 % en peso, basado en el contenido de resina, y al menos el 60 % del nitrógeno se une a grupos isocianurato.

La resina en el material composite comprende preferentemente una composición de poliisocianato A curada como se define más arriba en la presente solicitud. Más preferentemente, la resina consiste en una extensión de al menos 80 % en peso, especialmente en una extensión de al menos 90 % en peso, de la composición de poliisocianato A curada.

El material de acuerdo con la invención es preferentemente obtenible por el procedimiento de pultrusión descrito más arriba en la presente solicitud. Es preferible en el presente documento que la mezcla de resina reactiva esté curada en un plazo de menos de 20 minutos, preferentemente de menos de 10 minutos y lo más preferentemente de menos de 5 minutos a 180 ºC.

En una realización particularmente preferida de la invención, para el endurecimiento de la composición de poliisocianato A, una sal metálica básica, especialmente una sal de metal alcalino básico o de metal alcalinotérreo, se utiliza como catalizador. Esta ejecución es preferida especialmente cuando el material composite de la invención es obtenido por pultrusión.

Propiedades del material composite

Para los componentes estructurales, especialmente en el sector de la construcción o en la industria del transporte, así como las propiedades mecánicas, características adicionales como la pirorresistencia o la falta de combustibilidad y la resistencia a la intemperización también desempeñan un papel crucial en la selección del material. Sin quedar ligados a una teoría particular, por ejemplo, los materiales que tienen un alto contenido de nitrógeno y enlaces de baja energía, por ejemplo enlaces de isocianurato, son ventajosos en la conformación de tales características. Por lo tanto, es igualmente deseable en el contexto de la invención proporcionar un material composite que tenga un contenido máximo de nitrógeno o que tenga un contenido alto de enlaces isocianurato de baja energía.

En una realización del material composite de acuerdo con la invención, el contenido de nitrógeno de la matriz de polímero, que significa el nitrógeno total unido o presente dentro de la matriz dividido por la cantidad total de polímero (cada uno basado en el peso), es de al menos 9 % en peso, preferentemente al menos 10 % en peso, más preferentemente al menos 11 % en peso, superior al 12 % en peso, superior al 13 % y superior al 14 % en peso o superior al 15 % en peso y lo más preferentemente 16 % en peso de nitrógeno.

El contenido de nitrógeno de la matriz de polímero puede determinarse con la ayuda de un variómetro EL Cube de la empresa Elementar Americas INC. Esto implica raspar una pequeña porción del material de la matriz del material composite y analizarla en el instrumento de análisis. En primer lugar, el contenido de materiales no biocombustibles inorgánicos en una porción de la muestra tomada se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1172 Procedimiento A.

En una realización adicional del material composite de acuerdo con la invención, el contenido de carbono de la matriz presente unida en los grupos isocianurato, basado en el contenido total de carbono de la matriz de polímero, es al menos 8 %, preferentemente al menos el 10 %, más preferentemente al menos el 12 %, superior al 15 %, superior al 17 % y superior al 19 % o superior al 20 % y lo más preferentemente superior al 23 % de carbono.

Se puede calcular el contenido de carbono unido en los grupos isocianurato, por ejemplo, a partir de las integrales de los espectros de ^{13}C-RMN desacoplados por protones (RMN MAS, RMN en estado sólido), ya que los átomos de carbono dan señales características de acuerdo con su unión, y se relacionan con la suma total de todas las señales de carbono presentes.

En una realización preferida adicional, la concentración total de uretanos, alofanatos, alcoholes, aminas, tioles, tiouretanos, tioalofanatos y biurets en la resina del material composite, basado en la composición de poliisocianato A utilizada, está entre 0,1 % y 20 % en peso.

En una realización adicional de la invención, la relación de la suma total de todos los átomos de carbono unidos en los grupos isocianurato e iminooxadiazindiona y la suma total de todos los átomos de carbono unidos en los uretanos, alofanatos, tioles, tiouretanos, tioalofanatos y biurets en la composición de poliisocianato A utilizada está entre 500 y 1, preferentemente entre 300 y 1, más preferentemente entre 100 y 1, especialmente entre 50 y 1 y lo más preferentemente entre 25 y 1.

Las proporciones de estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A pueden calcularse, por ejemplo, a partir de las integrales de los espectros de ^{13}C-RMN desacoplados por protones, dado que las estructuras oligoméricas mencionadas dan señales características. Se refieren entre sí a la suma total de estructuras de uretdiona, uretano, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona presentes en la composición de poliisocianato A.

En una realización adicional de la invención, la concentración total de uretanos, alofanatos, alcoholes, aminas, tioles, tiouretanos, tioalofanatos, ureas y biurets, basado en la matriz de polímero curada del material composite A de acuerdo con la invención, está entre 20 % en peso y 0,1 % en peso, preferentemente entre 10 % en peso y 0,1 % en peso y especialmente entre 5 % en peso y 0,1 % en peso.

En una realización adicional de la invención, la relación de la suma total de todos los átomos de carbono unidos en los grupos isocianurato e iminooxadiazindiona y la suma total de todos los átomos de carbono unidos en los uretanos, alofanatos, tioles, tiouretanos, tioalofanatos, ureas y biurets en la matriz de polímero curada del material composite de acuerdo con la invención está entre 500 y 1, preferentemente entre 400 y 1, más preferentemente entre 300 y 1, especialmente entre 200 y 1 y lo más preferentemente entre 100 y 1.

Se puede calcular el contenido de carbono unido en los grupos isocianurato y grupos iminooxadiazindiona y en uretanos, alofanatos, tioles, tiouretanos, tioalofanatos, ureas y biurets, por ejemplo, a partir de las integrales de los espectros de ^{13}C-RMN desacoplados por protones (RMN MAS, RMN en estado sólido), ya que los átomos de carbono dan señales características de acuerdo con su unión.

En una realización preferida de la presente invención, el material composite de acuerdo con la invención se obtiene por reticulación de la composición de poliisocianato A con un catalizador de reticulación B seleccionado entre el grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos metálicos básicos, de metal alcalino y de metal alcalinotérreo.

En una realización preferida adicional de la presente invención, el contenido del metal alcalino o metal alcalinotérreo o de los iones correspondientes en la porción de la matriz formada a partir de la composición de poliisocianato A es de al menos 0,00025 % en peso, más preferentemente de al menos 0,001 % en peso y lo más preferentemente de al menos 0,01 % en peso, basado en el peso total del compuesto de poliisocianato A o de la matriz de polímero formada a partir del mismo.

En una realización particularmente preferida, la porción de la matriz formada por la composición de poliisocianato A contiene una proporción en peso de iones de potasio e iones de sodio, especialmente iones de potasio, de 0,00025 % a 3 % en peso, preferentemente de 0,001 % a 1 % en peso y más preferentemente de 0,01 % a 0,5 % en peso.

Los contenidos metálicos se determinan preferentemente de la siguiente manera: Unos pocos miligramos a gramos de la matriz de polímero son cuidadosamente raspados del material composite de poliisocianurato, la muestra se divide y, en primer lugar, el contenido de materiales no biocombustibles inorgánicos en una porción se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1172 Procedimiento A. A partir de entonces, el residuo se absorbe con ácido

nítrico y el contenido de metal de la solución de ácido nítrico se determina por medio de la espectroscopia de absorción atómica o la espectroscopia de emisión atómica EEA. El contenido de iones metálicos en la matriz de polímero puede determinarse mediante la medición de la diferencia.

En una realización preferida adicional, la porción de la matriz formada por la composición de poliisocianato A contiene una proporción en peso de sales de estearato, según se ha definido anteriormente, de al menos el 0,001 % en peso, preferentemente > 0,01 % en peso, más preferentemente > 0,1 % en peso y lo más preferentemente > 0,25 % en peso, basado en el peso total de la misma.

En una realización particularmente preferida adicional, la porción de la matriz formada a partir de la composición de poliisocianato A contiene una proporción en peso de iones de cinc o calcio según se ha definido anteriormente, de al menos 0,0005 % en peso, preferentemente > 0,005 % en peso, más preferentemente > 0,05 % en peso y lo más preferentemente > 0,2 % en peso, basado en el peso total de la misma.

Los materiales composites suelen ser materiales de alto rendimiento adaptados específicamente a la aplicación. Mediante la adecuada orientación de las fibras en el material composite y la adecuada elección de la matriz de polímeros, incluso es posible optimizar las propiedades en función de la dirección del esfuerzo (anisotropía). Este es un efecto totalmente deseable, ya que de esta manera es posible desarrollar materiales muy ligeros en particular (construcción ligera). En consecuencia, el material composite de acuerdo con la invención es preferentemente anisotrópico con respecto a al menos una propiedad. Esta propiedad se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en conductividad térmica, conductividad eléctrica, propagación del sonido por el material, módulo de elasticidad a la tracción, módulo de flexión, esfuerzo de flexión, coeficiente de expansión térmica y resistencia al cizallamiento interlaminar.

Para materiales composites, las propiedades mecánicas en particular, por ejemplo, el módulo de elasticidad a la tracción o el módulo de flexión y la resistencia al cizallamiento interlaminar, son de gran importancia, pero las propiedades determinantes de la forma, como los cambios térmicos de longitud o volumen, también desempeñan un papel importante en la práctica. En consecuencia, el material composite de acuerdo con la invención es más preferentemente anisotrópico con respecto a al menos una propiedad seleccionada entre el grupo que consiste en el módulo de elasticidad a la tracción, módulo de flexión, cambio térmico en la longitud y la resistencia al cizallamiento interlaminar. La anisotropía en el presente documento se manifiesta preferentemente en que una o más de las propiedades mencionadas anteriormente está más marcada en dirección axial que en dirección transversal. "Dirección axial" se entiende, en la presente solicitud, como la dimensión de la pieza de trabajo a la que la mayoría de las fibras de la carga fibrosa C se encuentran en paralelo.

En el caso de los perfiles, por ejemplo, que en sí mismos son efectivamente componentes unidimensionales, tales propiedades son particularmente buscadas y valiosas. Con frecuencia, se requieren esfuerzos de tracción o esfuerzos de compresión en dirección axial en particular, mientras que los valores para la mayoría de las aplicaciones pueden ser mucho más bajos en dirección transversal. Por lo tanto, la provisión de materiales composites con propiedades anisotrópicas, especialmente de perfiles y otros componentes efectivamente unidimensionales o bidimensionales, para la construcción ligera es muy deseable.

El material composite de acuerdo con la invención, en dirección axial, tiene un módulo de elasticidad a la tracción de al menos 30 GPa, preferentemente al menos 35 GPa, al menos 40 GPa, al menos 45 GPa y especialmente 50 GPA, y lo más preferentemente al menos 55 GPa. El módulo de elasticidad a la tracción puede determinarse de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527.

El material composite de acuerdo con la invención, en dirección axial, tiene un módulo de flexión de al menos 30 GPa, preferentemente al menos 35 GPa, al menos 40 GPa, al menos 45 GPa y especialmente 50 GPA, y lo más preferentemente al menos 55 GPa.

La relación entre el módulo de flexión axial y el módulo de flexión transversal es superior a 2, preferentemente superior a 2,5, superior a 3, superior a 3,5, superior a 4 y más preferentemente superior a 4,5.

La relación entre el módulo de flexión máximo y el módulo de flexión mínimo es superior a 2, preferentemente superior a 2,5, superior a 3, superior a 3,5, superior a 4 y más preferentemente superior a 4,5.

El material composite de acuerdo con la invención exhibe una tensión por flexión de al menos 300 MPa, preferentemente al menos 500 MPa, al menos 700 MPa, al menos 900 MPa y especialmente 1000 MPa, y lo más preferentemente al menos 1200 MPa.

La relación entre la resistencia a la flexión axial y la tensión por flexión transversal en el material composite de acuerdo con la invención es superior a 4, preferentemente superior a 6, superior a 8, superior a 10 o superior a 15 y más preferentemente superior a 20.

El módulo de flexión o la tensión por flexión se puede determinar en materiales composites de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14125.

El coeficiente lineal de expansión térmica del material composite de acuerdo con la invención, medido en dirección axial, es inferior a 0,000015/K, preferentemente inferior a 0,000010/K, inferior a 0,000009/K, inferior a 0,000008 o inferior a 0,000006/K y más preferentemente inferior a 0,000005/K.

El coeficiente lineal de expansión térmica del material composite de acuerdo con la invención, medido en dirección transversal, es superior a 0,000015/K, preferentemente superior a 0,000020/K, superior a 0,000025/K, superior a 0,000030 o superior a 0,000035/K y más preferentemente superior a 0,000040/K.

El cociente de los coeficientes lineales de expansión térmica medidos en las direcciones axial y transversal (axial dividido por transversal) del material composite de acuerdo con la invención es inferior a 1, preferentemente inferior a 0,5, inferior a 0,4, inferior a 0,3 o inferior a 0,2 y más preferentemente inferior a 0,15.

El coeficiente lineal de expansión térmica se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 53752. Todos los valores se dan para una temperatura de 20 ºC.

La resistencia al cizallamiento interlaminar del material composite de acuerdo con la invención, medida en dirección axial, es de al menos 30 MPa, preferentemente al menos 40 MPa, más preferentemente 45 MPa o 50 MPa, y lo más preferentemente superior a 55 MPa.

La relación entre la resistencia al cizallamiento interlaminar axial del material composite de acuerdo con la invención y la resistencia al cizallamiento interlaminar transversal es superior a 2, preferentemente superior a 3, superior a 4, superior a 4,5 o superior a 5 y más preferentemente superior a 6.

La resistencia al cizallamiento interlaminar (RCIL) se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14130.

La densidad del material es de crucial importancia para muchas aplicaciones, especialmente en el caso de los del sector de la construcción ligera. La sustitución de componentes de metal pesado con materiales de construcción más ligeros es un constituyente importante. Con frecuencia, también se utilizan valores específicos como el módulo específico de elasticidad a la tracción o de flexión. Esto implica dividir los datos mecánicos por la densidad del material.

En una realización del material composite de acuerdo con la invención, la densidad del material composite es inferior a 3 kg/l, preferentemente inferior a 2,5 kg/l, especialmente inferior a 2,3 kg/l y más preferentemente inferior a 2,2 kg/l. La densidad del material puede determinarse de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1183-1.

En una realización particular del material composite de acuerdo con la invención, el módulo de elasticidad a la tracción específico del material composite es superior a 10 GPa*L/ kg, preferentemente superior a 15 GPa*L/ kg, especialmente superior a 20 GPa*L/ kg y más preferentemente superior a 25 GPa*L/ kg.

Para el establecimiento de propiedades específicas, por ejemplo una superficie lisa, un color particular, una alta estabilidad térmica o lumínica, o por causa de una mejor procesabilidad, el material composite de acuerdo con la invención comprende los aditivos D. El contenido de los aditivos D, basado en el contenido total de la matriz de polímero del material composite, está entre 20 % en peso y 0,1 % en peso, preferentemente entre 15 % en peso y 0,1 % en peso, más preferentemente entre 5 % en peso y 0,1 % en peso y lo más preferentemente entre 3 % en peso y 0,1 % en peso.

En una realización adicional del material composite de acuerdo con la invención, la proporción de aditivos D es inferior a 25 % en volumen, basado en el volumen total del material composite de acuerdo con la invención. Se da una preferencia particular a una proporción de aditivos D entre 25 % en volumen y 0,001 % en volumen, basado en el volumen total del material composite de acuerdo con la invención.

Ventajas

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la producción sencilla de piezas de trabajo pultrusionadas con un sistema de resina fácil de usar que tiene una larga vida útil. Las piezas de trabajo así obtenidas tienen buenas propiedades mecánicas y anisotrópicas, y también una muy alta resistencia a la intemperización sin un tratamiento posterior complejo, por ejemplo una operación de revestimiento.

Los ejemplos prácticos que siguen sirven meramente para ilustrar la invención. No pretenden restringir el ámbito de la protección de las reivindicaciones.

Ejemplos

Detalles generales:

Todos los porcentajes, a menos que se indique otra cosa, se basan en el porcentaje en peso (% en peso).

La temperatura ambiente de 23 ºC en el momento de la realización de los experimentos se denomina TA (temperatura ambiente).

La funcionalidad NCO de las diversas materias primas se determinó en cada caso mediante cálculo o se tomó de la respectiva hoja de datos de la materia prima.

Procedimientos de ensayo:

Los procedimientos que se detallan a continuación para determinar los parámetros relevantes se emplearon para realizar/evaluar los ejemplos y son también los procedimientos de determinación de los parámetros relevantes de acuerdo con la invención en general.

Realización de las mediciones de DMA

Las mediciones de DMA se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6721-1.

Realización de los ensayos de tracción

Las mediciones relativas a los ensayos de tracción se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527.

Realización de los ensayos de curvatura

Las mediciones relativas a los ensayos de curvatura se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14125.

Realización de la resistencia al impacto de Charpy

Las mediciones relativas a los ensayos de resistencia al impacto de Charpy se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 179.

Realización de la medición del contenido de fibra

El contenido de fibra de las muestras tomadas se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1172 Procedimiento A.

Realización de la medición de la densidad

La medición de la densidad de las muestras se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1183-1 Procedimiento A.

Determinación de la fuerza de cizallamiento interlaminar

Los ensayos de cizallamiento interlaminar se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14130.

Determinación de la resistencia a la intemperización

Los ensayos de intemperización se llevaron a cabo en un Ci5000 de Atlas Material Testing Technology. Las muestras fueron irradiadas con la lámpara de xenón por un lado y los ciclos se realizaron de acuerdo con la norma SAE J 2527. A intervalos particulares, se realizaron exámenes visuales para detectar grietas, brillo y la uniformidad de la superficie, apariencia y cambio de color. Para comparación, también se produjo una segunda muestra en cada caso, pero no se erosionó y, en su lugar, se mantuvo en la oscuridad a temperatura ambiente y con una humedad relativa del 40 al 70 % y se utilizó como referencia.
Para los ensayos de UV, se utilizó un probador de intemperización QUV de Q-Lab. Las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11507 con UV-A (340 nm) o UV-B (313 nm). A intervalos particulares, se realizaron exámenes visuales para detectar grietas, brillo y la uniformidad de la superficie, apariencia y cambio de color. Para comparación, también se produjo una segunda muestra en cada caso, pero no se erosionó y, en su lugar, se mantuvo en la oscuridad a temperatura ambiente y con una humedad relativa del 40 al 70 % y se utilizó como referencia.

Determinación de la vida útil

La viscosidad de una pequeña cantidad del material de resina reactiva, incluido el catalizador añadido, se midió a 23 ºC con un Physica MCR 51 de Anton Paar (placa/placa; tasa de cizallamiento $1s^{-1}$). La vida útil era el tiempo que tardaba en triplicarse la viscosidad inicial de la muestra después de terminar el procedimiento de mezcla.

Compuesto de partida

Desmodur® N 3600 es un trímero de HDI (funcionalidad NCO > 3) con un contenido NCO del 23,0 % en peso de Covestro AG. La viscosidad es de aproximadamente 1200 mPas a 23 ºC (DIN EN ISO 3219/A.3).

Desmodur® ECO N 7300 es un trímero de PDI (funcionalidad NCO > 3) con un contenido NCO del 21,5 % en peso de Covestro AG. La viscosidad es de aproximadamente 9500 mPas a 23 ºC (DIN EN ISO 3219/A.3).

Desmodur® XP 2489 es una mezcla de oligómeros de IPDI y HDI (funcionalidad NCO > 3) con un contenido NCO

del 21,0 % en peso de Covestro AG. La viscosidad es de aproximadamente 22.500 mPas a 23 ºC (DIN EN ISO 3219/A.3).

Baydur® PUL 20PL05 es una mezcla de polioles y auxiliares de Covestro AG y se utiliza para la producción de perfiles que contienen de fibra de vidrio compuestos por poliuretano en el procedimiento de pultrusión. La viscosidad es de aproximadamente 1600 mPas a 20 ºC (DIN 53019).

Desmodur® PUL 10PL01 es una mezcla de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con isómeros y homólogos de mayor funcionalidad con un contenido de NCO de aproximadamente 31 % en peso de Covestro AG y se utiliza para la producción de perfiles que contienen fibra de vidrio compuestos por poliuretano en el procedimiento de pultrusión. La viscosidad es de 160-240 mPas a 25 ºC (2011-0248603-94).

ATLAC® 430 es un éster vinílico de epoxi-bisfenol A disuelto en estireno de las resinas de recubrimiento DSM. Socal® 322 es un polvo de carbonato de calcio de Solvay.

El dilaurato de dibutilestaño (DBTL) se obtuvo con una pureza de > 99 % en peso de ACROS con el nombre de Tinstab® BL277.

Peroxan® BCC, Peroxan® PO y Peroxan® PB son iniciadores de radicales libres peróxidos de PERGAN GmbH.

El polietilenglicol 400 se obtuvo con una pureza de > 99 % en peso de ACROS.
El acetato de potasio se obtuvo con una pureza de > 99 % en peso de ACROS.

El agente separador INT - 1940 RTM fue adquirido en Axel Plastics Research Laboratories, INC. y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla de ácidos grasos orgánicos y ésteres.

El agente separador INT - 672 fue adquirido en Münch Chemie y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla de derivados de ácidos grasos orgánicos.

El agente separador MI 8000 fue adquirido en Münch Chemie y, de acuerdo con la hoja de datos, comprende una mezcla de ésteres fosfóricos, ésteres de fósforo y otros polímeros libres de silicona.

El agente separador Additive 7000 fue adquirido en Münch Chemie y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla libre de silicona de varios polímeros.

El agente separador INT - 4151 fue adquirido en Münch Chemie y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla libre de silicona de varios polímeros.

El agente separador INT - 1324B fue adquirido en Axel Plastics Research Laboratories, INC. y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla de ácidos grasos orgánicos, ésteres de ácidos grasos y sustancias activas de la superficie.

El agente separador Loxiol G 71 S fue adquirido en Emery Oleochemicals Group y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla de alto peso molecular, ésteres de ácidos grasos orgánicos multifuncionales.

El agente separador Silsurf C 50-1 fue adquirido en Siltech Corporation y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla de poliéteres de silicona y copolímeros de polidimetilsiloxano.

El agente separador Siltech P-103b fue adquirido en Siltech Corporation y, de acuerdo con la hoja de datos, es una mezcla de poliéteres de silicona y copolímeros de polidimetilsiloxano.

El agente separador Baysilone OF OH 702 E fue adquirido en Momentive y, de acuerdo con la hoja de datos, es esencialmente polidimetilsiloxanos organofuncionales como octametilciclotetrasiloxano.

Los agentes separadores estearato de cinc y estearato de calcio fueron adquiridos en SysKem Chemie GmbH.

La fibra de vidrio era un haz de fibras de vidrio de tamaño convencional para UP, VE y resinas epoxi con el nombre de producto "Advantex 399" con 4800 tex de 3B-fibreglass. De acuerdo con la hoja de datos, las fibras de vidrio tienen un diámetro de 24 micrómetros, están libres de boro y consisten en vidrio E-CR. El módulo de elasticidad a la tracción es de 81-83 GPa, la resistencia a la tracción 2200-2400 MPa y la densidad 2,62 g/cm^3.

Preparación del catalizador de trimerización

El acetato de potasio (50,0 g) se agitó en el PEG 400 (950,0 g) a TA hasta que se disolvió por completo. De esta manera, se obtuvo una solución de acetato de potasio al 5 % en peso en el PEG 400, que se utilizó como catalizador sin ningún otro tratamiento.

Preparación de la mezcla de resina

El isocianato se cargó inicialmente en un recipiente abierto a temperatura ambiente y se agitó mediante un

Dispermat® y un disco disolvente a 100 revoluciones por minuto (rpm). Posteriormente, primero se añadió el agente separador y luego el catalizador, la velocidad del agitador se incrementó a 300 rpm y toda la mezcla se agitó durante 10 minutos más, para formar una mezcla homogénea. Esta mezcla se utilizó sin ningún otro tratamiento para la pultrusión.

Realización de los ensayos de pultrusión

Para la realización de los ensayos de pultrusión, se utilizó un sistema Pultrex Px 500-10 t de Pultrex. Los haces de fibras se encontraban en rollos en la estructura y se incorporan primero por medio de una preclasificación/orientación de fibras (placa perforada), y luego se impregnaban de resina a temperatura ambiente por medio de un baño de inmersión abierto con desviador y separadores, o en una caja de inyección, y luego se incorporan en el molde calentado (bloque de perfil). El molde tenía una longitud de 1000 mm, sobre el que se distribuyeron 4 zonas de calentamiento conectadas sucesivamente de igual tamaño (H1 a H4, H1 en la incorporación de fibra de vidrio). A esto le seguía una zona de enfriamiento enfriada con aire durante 5 m, seguido de los dos tiradores. Estos funcionaron con una compensación apropiada, de tal manera que había una fuerza de tracción continua en el perfil que transportaba el perfil en la dirección de la sierra que seguía después de los tiradores y cortaba el perfil a la longitud deseada. La sección transversal del perfil era un rectángulo con las dimensiones 120 mm x 3 mm. En el caso de utilizar un baño de inmersión para humectar las fibras, el exceso de resina separada fue devuelto al baño y reutilizada.

Ejemplos inventivos para la producción de los materiales composites de poliisocianurato

Ejemplo inventivo 1

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (1,86 kg), una mezcla de catalizador (0,08 kg) y el agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,06 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (126 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 160 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,3 m/min. Las fuerzas de tracción fueron de 4 t. Se produjeron 4 m de perfil. La vida útil de la mezcla de resina era de más de 4 horas. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 2

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (0,93 kg), Desmodur XP 2489 (0,93 kg), mezcla de catalizador (0,08 kg), DBTL (0,0004 kg) y agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,06 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (126 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas inmediatamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 190 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 160 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,3 m/min. Las fuerzas de tracción fueron de 1-3,5 t. Se produjeron 5 m de perfil. La vida útil de la mezcla de resina era de más de 4 horas. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV (UV-A o UV-B), después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 3

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur ECO N 7300 (1,86 kg), una mezcla de catalizador (0,08 kg) y el agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,06 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (133 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 160 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,3 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,9 t. Se produjeron 5 m de perfil. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 4

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (2,887 kg), mezcla de catalizador (10 % en peso

de KOAc en PEG 400; 0,060 kg) y el agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,045 kg) y también estearato de cinc (0,008 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (128 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 180 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,2-0,8 t. Se produjeron 10 m de perfil. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 5

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (18,70 kg), una mezcla de catalizador (0,80 kg) y el agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,40 kg) y también el estearato de cinc (0,1 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (128 hebras) se orientaron y guiaron mediante una desviación a través de un baño de impregnación abierto. La temperatura del baño era de aproximadamente 25 ºC. Las fibras de vidrio así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 180 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,2-0,6 t. Se produjeron 153 m de perfil. El exceso de mezcla de resina reactiva que había sido separada se reciclaba de manera continua en el baño de impregnación a través de un canal y se utilizaba. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 6

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (2,805 kg), mezcla de catalizador (6,7 % en peso de KOAc en PEG 400; 0,180 kg) y el agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,060 kg) y también estearato de calcio (0,015 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (132 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 200 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,4 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,3 t. Se produjeron 15 m de perfil. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 7

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (2,670 kg), una mezcla de catalizador (0,120 kg), calcio de carbonato (0,150 kg) y el agente de desmoldeo INT-1940RTM (0,060 kg) y también el estearato de cinc (0,015 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (128 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 160 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,2 t. Se produjeron 11 m de perfil. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 8

Se preparó una mezcla de resina compuesta por Desmodur N 3600 (2,830 kg), una mezcla de catalizador (0,120 kg) y el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E (0,030 kg) y también el estearato de cinc (0,015 kg) como se ha descrito anteriormente. Los haces de fibra de vidrio (128 hebras) se orientaron y guiaron hacia la caja de inyección, que estaba conectada al molde de forma fija y se llenaba con la mezcla de resina a través de una ventana abierta en la parte superior de la caja. Las fibras de vidrio que habían sido así impregnadas con resina fueron llevadas directamente al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 180 ºC, H2 = 220 ºC, H3 = 200 ºC y H4 = 160 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,4-0,7 t. Se produjeron 11 m de perfil. En el ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527, después de 5000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. En el ensayo de intemperización con irradiación UV, después de 3000 horas, no se observaron cambios en la superficie o el color en la inspección visual. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo 9

El Ejemplo inventivo 9 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por INT-1324B (0,060 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,6 t. Se produjeron 10 m de perfil.

Ejemplo inventivo 10

El Ejemplo inventivo 10 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por INT-4151 (0,060 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,6 t. Se produjeron 7 m de perfil.

Ejemplo inventivo 11

El Ejemplo inventivo 11 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por Loxiol G71 S (0,060 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,7-1,4 t. Se produjeron 11 m de perfil.

Ejemplo inventivo 12

El Ejemplo inventivo 12 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por INT-672 (0,060 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,4 t. Se produjeron 10 m de perfil.

Ejemplo inventivo 13

El Ejemplo inventivo 13 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por MI 8000 (0,060 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,4 t. Se produjeron 11 m de perfil.

Ejemplo inventivo 14

El Ejemplo inventivo 14 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por Additive 7000 (0,060 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,4 t. Se produjeron 10 m de perfil.

Ejemplo inventivo 15

El Ejemplo inventivo 15 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por Silsurf C 50-1 (0,030 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,9-1,5 t. Se produjeron 13 m de perfil.

Ejemplo inventivo 16

El Ejemplo inventivo 16 se llevó a cabo de manera totalmente análoga al Ejemplo inventivo 8, excepto que el agente de desmoldeo Baysilone OF OH 702 E fue cambiado por Siltech P103B (0,030 kg). La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 0,7 t. Se produjeron 12 m de perfil.

Ejemplos no inventivos

Ejemplo comparativo 1

Componente de poliol: Baydur® PUL 20PL05 se mezcló con un 4 % en peso de agente de desmoldeo y se homogeneizó durante 5 min a 100 rpm con el Dispermat® y el disco disolvente. Desmodur® PUL 10PL01 y el componente de poliol se transportaron directamente a la caja de inyección a través de un mezclador estático con un motor eléctrico por medio de bombas en la relación adecuada (grupos OH a grupos NCO = 1), de modo que la cantidad de resina parcialmente mezclada se consumió inmediatamente en la operación de pultrusión. Los haces de fibra de vidrio (126 hebras) se orientaron y arrastraron hacia la caja de inyección, en la que se efectuó la impregnación con la resina, en el molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 140 ºC, H2 = 160 ºC, H3 = 160 ºC y H4 = 140 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,6 m/min. Se produjeron 20 m de perfil. La vida útil de la mezcla de resina es inferior a 1 hora. El ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527 se detuvo después de 1000 horas, el ensayo UV-A después de 4000 horas y el ensayo UV-B después de 2000 horas. En la inspección visual, se encontró que las fibras de vidrio estaban expuestas en la superficie en cada caso y la matriz de resina estaba degradada. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

Se produjo una mezcla de resina de ATLAC® 430 (20,0 kg), Socal® 322 (6,0 kg), Pergan® BCC (0,12 kg), Pergan® PO (0,08 kg), Pergan® PB (0,06 kg) y agente de desmoldeo (0,25 kg) con la ayuda de Dispermat® y el disco disolvente (300 rpm). Los haces de fibra de vidrio (109 hebras) se orientaron e impregnaron con la resina mediante

un baño de inmersión abierto que tenía un desviador y un separador, y se llevaron al molde calentado. Las zonas de temperatura eran H1 = 140 ºC, H2 = 140 ºC, H3 = 140 ºC y H4 = 140 ºC. La velocidad de tracción fue de 0,5 m/min y las fuerzas de elasticidad a la tracción fueron de 1,2 a 1,7 t. Se produjeron 40 m de perfil. La vida útil de la mezcla de resina era de más de 5 horas. El ensayo de intemperización de acuerdo con la norma SAE J 2527 se detuvo después de 3000 horas. En la inspección visual, se encontró que las fibras de vidrio estaban expuestas en la superficie y la matriz de resina estaba degradada. Los resultados de los ensayos adicionales se recopilan en la Tabla 2.

Como se desprende claramente de la comparación entre los ejemplos no inventivo e inventivo, la mayoría de los valores mecánicos de los materiales composites son similares o al menos del mismo orden de magnitud. Sin embargo, los ejemplos no inventivos exhiben características pobres de intemperización, en el que la descomposición y la degradación provocan que las fibras de vidrio salgan a la superficie y la destrucción del componente. Por el contrario, los ejemplos inventivos eran mucho más resistentes a la intemperización, de tal manera que los componentes fabricados de materiales de este tipo tienen una vida útil mucho más larga, incluso bajo presiones de intemperización extremas.

Tabla 1: Ejemplos inventivos

Experimento			Ejemplo inventivo 1	Ejemplo inventivo 2	Ejemplo inventivo 3	Ejemplo inventivo 4	Ejemplo inventivo 5	Ejemplo inventivo 6	Ejemplo inventivo 7	Ejemplo inventivo 8
Ensayo de elasticidad a la tracción	DIN EN ISO 527									
Módulo de elasticidad a la tracción		GPa	55	54,3	57,2	58,8	n.d.	60	51,3	55,6
Resistencia de tensión a la ruptura		MPa	no determinado	916	955	1039	n.d.	1068	917	971
Alargamiento de ruptura		%	no determinado	1,87	2,29	1,9	n.d.	1,9	1,8	1,9
Ensayo de curvatura	DIN EN ISO 14125									
Módulo de flexión (axial)		GPa	49,2	52,7	49,2	52,6	50,5	52,4	50,2	52
Esfuerzo de flexión (axial)		MPa	1137	1310	1232	1225	1230	1295	1190	1360
Alargamiento de flexión (axial)		%	2,37	2,58	2,6	2,45	2,6	2,55	2,49	2,72
Módulo de flexión (transversal)		GPa	11,1	13,6	10,8	13,9	13,8	14,1	12,4	13,6
Esfuerzo de flexión (transversal)		MPa	68,9	66	37,4	61,5	72,6	82,3	55,9	73,8
Alargamiento de flexión (transversal)		%	0,73	0,55	0,39	0,5	0,6	0,68	0,52	0,61
Charpy (axial)	DIN EN ISO 179									
ak		kJ/m^2	302	333	324	324	330	342	353	329
w		J	9	10	10	9,6	9,8	10,2	10,6	10
Contenido de carga	DIN EN ISO 1172/A	% en peso	79	78	83	82	82	82	82	81

(continuación)

Experimento			Ejemplo inventivo 1	Ejemplo inventivo 2	Ejemplo inventivo 3	Ejemplo inventivo 4	Ejemplo inventivo 5	Ejemplo inventivo 6	Ejemplo inventivo 7	Ejemplo inventivo 8
Densidad	DIN EN ISO 1183-1	g/cm^3	2,13	2,14	2,12	2,18	n.d.	2,17	n.d.	n.d.
Coeficiente de expansión térmica lineal	DIN EN ISO 53752									
axial		1 e-^{6}/K	6,7	5,8	4,7	6,5	5,5	6,3	5,2	7
transversal		1 e-^{6}/K	32,7	26,9	40,5	26	28,1	25	29,7	32
DMA (ensayo de curvatura de 3 puntos)	DIN EN ISO 6721-1									
tangente δ		°C	105	129	112	102	101	101	100	107
RCIL	DIN EN ISO 14130									
axial		MPa	47	50,9	52,8	50	50	55,6	49,4	54,8
transversal		MPa	7,9	8,9	5,2	10,8	9	8,7	9,1	9

Tabla 2: Ensayos comparativos

Experimento			Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Ensayo de elasticidad a la tracción	DIN EN ISO 527			
Módulo de elasticidad a la tracción		GPa	55,4	50,8
Resistencia de tensión a la ruptura		MPa	1013	870
Alargamiento de ruptura		%	1,94	1,9
Ensayo de curvatura	DIN EN ISO 14125			
Módulo de flexión (axial)		GPa	52,6	47
Esfuerzo de flexión (axial)		MPa	1540	1220
Alargamiento de flexión (axial)		%	3	2,7
Módulo de flexión (transversal)		GPa	15,2	13,5
Esfuerzo de flexión (transversal)		MPa	72,7	57,6
Alargamiento de flexión (transversal)		%	0,53	0,47
Charpy (axial)	DIN EN ISO 179			
ak		kJ/m^2	324	309
w		J	10,2	9,3
Contenido de carga	DIN EN ISO 1172/A	% en peso		81
Densidad	DIN EN ISO 1183-1	g/cm^3	2,11	
Coeficiente de expansión térmica lineal	DIN EN ISO 53752			
axial		1 e^{-6}/K	5,3	5,5
transversal		1 e^{-6}/K	28,3	20,5
DMA (ensayo de curvatura de 3 puntos)	DIN EN ISO 6721-1			
tangente δ		°C	117	111,5
RCIL	DIN EN ISO 14130			
axial		MPa	64,5	56
transversal		MPa	12,8	7,6

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un material composite, que comprende las etapas que consisten en:

a) proporcionar una mezcla de resina reactiva que comprende al menos una composición reactiva de poliisocianato A y al menos un catalizador de reticulación B,
b) proporcionar una carga fibrosa C, cuyas fibras tienen una relación de aspecto de al menos 1000,
c) humedecer la carga fibrosa C con la mezcla de resina reactiva de la etapa a) del procedimiento,
d) curar la carga fibrosa impregnada con resina, para dar, mediante una o más reacciones químicas, un perfil en el que al menos el 50 % de los grupos isocianato libres de la composición de poliisocianato A se reticulan para dar al menos una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de poliisocianato A consiste en una extensión de al menos 50 % en peso de uno o más isocianatos alifáticos.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el al menos un isocianato alifático se selecciona de entre el grupo que consiste en 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano, diisocianato de isoforona y 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de poliisocianato A consiste en una extensión de al menos 55 % en peso de poliisocianatos oligoméricos.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la carga fibrosa se selecciona de entre el grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de boro, fibras de cerámica, fibras de óxido metálico, fibras de sílice, fibras de refuerzo metálicas y mezclas de los mismos.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de grupos isocianato libres a la suma de grupos hidroxilo, amino y tiol en la mezcla de resina reactiva es de al menos 2,5:1,0.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un catalizador de reticulación B se **caracteriza porque** la composición de poliisocianato A, después de que se haya añadido, tiene una vida útil de al menos 5 minutos a 23 ºC.

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la reticulación catalítica se lleva a cabo a una temperatura superior a 180 ºC en un plazo inferior a 10 minutos al menos hasta un nivel de conversión en el que solo como máximo el 20 % de los grupos isocianatos originalmente presentes en la composición de poliisocianato A están todavía presentes.

9. Un material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad y que se puede obtener por un procedimiento de pultrusión que comprende las etapas que consisten en:

a) proporcionar una mezcla de resina reactiva que comprende al menos una composición reactiva de poliisocianato A y al menos un catalizador de reticulación B, en el que la relación molar de grupos isocianato libres a la suma de grupos hidroxilo, amino y tiol en la mezcla de resina reactiva es de al menos 2,5:1,0,
b) proporcionar una carga fibrosa C, cuyas fibras tienen una relación de aspecto de al menos 1000,
c) humedecer la carga fibrosa C con la mezcla de resina reactiva de la etapa a) del procedimiento,
d) curar la carga fibrosa impregnada con resinas para dar, mediante una o más reacciones químicas, un perfil en el que al menos el 50 % de los grupos isocianato libres de la composición de poliisocianato A se reticulan para dar al menos una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona.

10. Un material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad y comprende fibras C que tienen una relación de aspecto de al menos 1000, cuyo módulo de flexión en dirección axial es de al menos 30 GPa, en el que el material composite tiene un contenido de nitrógeno de al menos el 9 % en peso, basado en el contenido de resina, y al menos el 60 % del nitrógeno se une a grupos isocianurato.

11. El material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que la matriz de poliisocianurato se forma a partir de al menos el 50 % en peso de isocianatos alifáticos.

12. El material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la matriz de isocianurato contiene al menos 0,00025 % en peso de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

13. El material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado porque** la mezcla de resina reactiva del material composite, después del curado, contiene al menos 0,1 % en peso de grupos uretano o grupos alofanato o de una combinación de grupos uretano y alofanato.

14. El material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el contenido de fibra en el material composite es > 30 % en volumen, basado en el volumen del material composite.

15. El material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que dicho material composite comprende aditivos D seleccionados de entre el grupo de pigmentos, estabilizadores de UV, antioxidantes y agentes de liberación de molde con un contenido entre 0,1 % y 20,0 % en peso, basado en el peso total de la matriz de polímero.

16. El material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado porque** se ha producido por el procedimiento de pultrusión.

17. El uso del material composite que es anisotrópico con respecto a al menos una propiedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16 para la producción de perfiles, marcos, soportes, marcos de paneles solares o marcos de ventanas.