

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 952**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)	<b>C08F 283/06</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/50</b>	(2006.01)	<b>C09J 151/08</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/36</b>	(2006.01)		
<b>C09J 175/04</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)		
<b>C08F 283/00</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)		
<b>C09J 175/08</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2017** **PCT/EP2017/070986**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018** **WO18036943**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2017** **E 17754361 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2022** **EP 3504253**

54 Título: **Material poliuretánico con gran resistencia térmica**

30 Prioridad:

**25.08.2016 EP 16185702**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.08.2022**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER, ANDRE y**  
**EMGE, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 920 952 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material poliuretánico con gran resistencia térmica

La presente invención se refiere a procedimientos para preparar un material poliuretánico en el que se mezclan (a) di- y/o poliisocianatos, (b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianatos, (c) compuestos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono, (d) opcionalmente un catalizador que acelera la reacción de uretano, (e) opcionalmente iniciadores de radicales y (f) opcionalmente otras sustancias auxiliares y aditivas para obtener una mezcla de reacción y se curan, en cuyo caso como compuestos con átomos de hidrógeno reactivos al isocianato se utilizan compuestos que tienen una funcionalidad media de al menos 1,5; la densidad de doble enlace del compuesto (c) es de al menos el 21 % y la funcionalidad de doble enlace del compuesto (c) es mayor que 1 y el compuesto (c) no tiene grupos reactivos frente a isocianato y, además de los compuestos del componente (b), no se utilizan otros compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y la relación de equivalencia de grupos isocianatos de los di- y/o poliisocianatos (a) y los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato de los compuestos (b) es de 0,8 a 2. Además, la presente invención se refiere a un material poliuretánico que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con la invención y al uso del material poliuretánico, en particular de un material composite de fibra y poliuretano, como elementos de construcción estructurales.

Los materiales poliuretánicos se pueden utilizar de muchas maneras, pero a menudo se distinguen por características de uso susceptibles de mejora a altas temperaturas. Los materiales composite de fibra y poliuretano son conocidos y generalmente se obtienen por pultrusión, procedimiento de ovillado de fibra o procedimiento de impregnación, como la infusión al vacío. Los materiales composite de fibra obtenidos de esta manera se distinguen por un peso de material relativamente bajo con alta dureza y rigidez, alta resistencia a la corrosión y buena capacidad de transformación. Los materiales composite de fibra y poliuretano se utilizan, por ejemplo, como partes exteriores de la carrocería en la industria de automóviles, como cascos de barcos, mástiles, por ejemplo, como postes de energía o mástiles de telégrafo, o palas de rotor para aerogeneradores.

Se puede mejorar la obtención de las buenas propiedades del material a temperaturas más altas.

Para este propósito se intenta aumentar la temperatura de transición vítrea del material composite de fibra y poliuretano. Los materiales con una gran resistencia térmica también son necesarios para el procedimiento de pintura en la industria automotriz, el procedimiento de pintura por inmersión catódica.

En la publicación US 4162357 un procedimiento para la preparación de resinas sintéticas resistentes al calor, en el que los poliisocianatos con un catalizador de trimerización y al menos uno de un monómero polimerizable e insaturado, epóxidos orgánicos y equivalentes de 0,05 a 0,5 con respecto a los grupos de isocianatos de compuestos con átomos de hidrógeno reactivos a isocianatos.

Las publicaciones WO 2008/119973, WO 2015155195 y WO2016087366 describen la reacción de poliisocianatos de alta funcionalidad con compuestos que, con un grupo hidroxilo, contienen un grupo reactivo frente al isocianato y al menos un doble enlace terminal. En este caso, los isocianatos reaccionan con este compuesto en un líquido viscoso que luego se polimeriza mediante la polimerización del doble enlace, opcionalmente en presencia de otros compuestos que contienen dobles enlaces, como el estireno, para dar una resina sólida. Una desventaja de los procedimientos del estado de la técnica es que es necesario un procedimiento de preparación complejo de dos etapas y, en particular, los compuestos que tienen dobles enlaces y grupos reactivos frente al isocianato son menos comunes y relativamente caros. Además, debido al carácter de monool, no se desarrollan grandes pesos moleculares por la reacción isocianato-monool y tampoco se obtienen poliuretanos reticulados, lo que se refleja en peores propiedades mecánicas de los productos obtenidos.

El objeto de la presente invención era proporcionar un procedimiento sencillo para mejorar las propiedades mecánicas del poliuretano a altas temperaturas y, por lo tanto, hacer accesibles los poliuretanos que pueden utilizarse, por ejemplo, en el procedimiento de pintura catódica por inmersión.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para preparar un material poliuretánico en el que se mezclan (a) di- y/o poliisocianatos, (b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianatos, (c) compuestos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono, (d) opcionalmente un catalizador que acelera la reacción de uretano, (e) opcionalmente iniciadores de radicales y (f) opcionalmente otras sustancias auxiliares y aditivas para obtener una mezcla de reacción y se curan, en cuyo caso como compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato se utilizan compuestos que tienen una funcionalidad media de al menos 1,5; la densidad de doble enlace del compuesto (c) es de al menos el 21 % y la funcionalidad de doble enlace del compuesto (c) es mayor que 1 y el compuesto (c) no tiene grupos reactivos frente al isocianato y, además de compuestos del componente (b), no se utilizan otros compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y la relación de equivalencia de grupos isocianato de los di- y / o poliisocianatos (a) y los átomos de hidrógeno reactivos al isocianato de los compuestos (b) es de 0,8 a 2.

En el sentido de la invención, poliuretano comprende todos los productos conocidos de poliadición-poliisocianato. Estos incluyen productos de adición de isocianato y alcohol, así como poliuretanos modificados que pueden contener estructuras de isocianurato, alofanato, urea, carbodiimida, uretonimina, biuret y otros productos de adición de

isocianato. Estos poliuretanos de la invención comprenden en particular productos de poliadición-poliisocianato macizos, como plásticos termoestables y espumas a base de productos de poliadición-poliisocianato, en particular espumas rígidas de poliuretano, así como recubrimientos de poliuretano.

En otra forma de realización preferida, el poliuretano es un poliuretano macizo que tiene una densidad de preferiblemente más de 850 g/L, preferiblemente 900 a 1400 g/L y más preferiblemente 1000 a 1300 g/L. Se obtiene un poliuretano macizo sin la adición de un agente de soplado. Pequeñas cantidades de agente de soplado, por ejemplo, agua que está contenida en los polioles debido a la preparación, no deben entenderse en el contexto de la presente invención como una adición de agente de soplado. Preferiblemente, la mezcla de reacción para la preparación del poliuretano compacto contiene menos de 0,2 % en peso, en particular preferiblemente menos de 0,1 % en peso y, en particular, menos de 0,05 en peso de agua. Preferiblemente, el poliuretano macizo contiene materiales de relleno, en particular materiales de relleno fibrosos. Los materiales de relleno adecuados se describen en (e).

Como di- o poliisocianatos (a) pueden ser utilizados todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos conocidos para la preparación de poliuretanos y cualquier mezcla de los mismos. Ejemplos son el diisocianato de 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos y homólogos policíclicos del diisocianato de difenilmetano (MDI polimérico), diisocianato de isoforona (IPDI) o sus oligómeros, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI) o mezclas de los mismos, diisocianato de tetrametileno o sus oligómeros, diisocianato de hexametileno (IDH) o sus oligómeros, diisocianato de naftileno (NDI) o mezclas de los mismos.

Se utilizan preferentemente como di- o poliisocianatos (a) isocianatos basados en el diisocianato de difenilmetano, por ejemplo 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, homólogos policíclicos del MDI o mezclas de al menos dos de estos componentes, en particular MDI polimérico. Preferiblemente, los di- y poliisocianatos (a) tienen una funcionalidad de 2,0 a 2,9, más preferiblemente de 2,1 a 2,8. La viscosidad de los di- o poliisocianatos (a) a 25 ° C según DIN 53019-1 a 3 está preferiblemente entre 5 y 600 mPas y de modo particularmente preferible entre 10 y 300 mPas.

Los di- y poliisocianatos (a) también se pueden usar en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato se pueden obtener haciendo reaccionar poliisocianatos descritos anteriormente (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo, a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a unos 80 °C, con compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos (componente (a-2)) para obtener el prepolímero. El contenido de NCO de los prepolímeros de poliisocianato según la invención es preferiblemente de 20 a 33 % en peso de NCO, particularmente preferiblemente de 25 a 32 % en peso de NCO.

Los compuestos que tienen al menos dos grupos (a-2) reactivos a los isocianatos son conocidos por los expertos en la materia y descritos, por ejemplo, en el "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. De esta manera, por ejemplo, como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, pueden utilizarse poliéteres o poliésteroles como los que se describen a continuación en la letra b). Preferiblemente, como compuestos con al menos dos grupos (a-2) reactivos frente a isocianatos se utilizan poliéteres o poliésteroles que contienen grupos OH secundarios, como el polióxido de propileno, por ejemplo. Los poliéteres o poliésteroles preferiblemente poseen una funcionalidad de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3 y una proporción de grupos OH secundarios de al menos el 50%, preferiblemente de al menos el 75% y en particular de al menos el 85%.

Como compuestos con un promedio de al menos 1,5 átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianatos por molécula (b) se pueden utilizar todos los compuestos con átomos de hidrógeno reactivos a isocianatos que son conocidos en la química de poliuretanos. Estos tienen una funcionalidad media de al menos 1,5, preferiblemente de 1,7 a 8, de modo particularmente preferible de 1,9 a 6 y en particular de 2 a 4. Estos incluyen extensores de cadena y agentes de reticulación que tienen una funcionalidad OH de 2 a 6, y un peso molecular de menos de 300 g/mol, preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4 y de modo particularmente preferible de 2 a 3 y compuestos poliméricos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y un peso molecular de 300 g/mol y más.

Como extensores de cadena se designan moléculas con dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y las moléculas con más de dos hidrógenos reactivos frente a isocianato se designan como agentes de reticulación. Estos se pueden utilizar individualmente o preferiblemente en forma de mezclas. Se utilizan preferiblemente diaminas, dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 300 g/mol, de modo particularmente preferible de 62 g/mol a menos de 300 g/mol y en particular de 62 g/mol a 250 g/mol. Se toman en consideración, por ejemplo, diaminas y dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, como dietiltoluenodiamina (DETA), m-fenilendiamina, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol y bis(2-hidroxietil)hidroquinona (HQEE), 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, bisfenol-A-bis(éter hidroxietílico), dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trioles como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerol y trimetilolpropano, dietanolaminas, trietanolaminas, y polióxidos de alquileo de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles antes mencionados como moléculas iniciadoras. De modo particularmente preferible, como agentes de reticulación se utilizan polióxidos de alquileo de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, a base de etileno y/o óxido de 1,2-propileno, de modo particularmente preferible de 1,2 propileno, y los iniciadores trifuncionales, en particular el glicerol y el trimetilolpropano. Los extensores de cadena particularmente preferidos son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, bis (2-hidroxietil) hidroquinona y dipropilenglicol.

Si se utiliza extensor de cadena y/o agente de reticulación, la proporción de los extensores de cadena y/o agentes de reticulación (e) suele ser de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (a) a (e).

- 5 Sin embargo, también se puede prescindir del agente de extensión de cadena o del agente de reticulación. Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo, la dureza, puede resultar ventajosa, no obstante, la adición de extensores de cadena, agentes de reticulación u opcionalmente también las mezclas de los mismos.

Los compuestos poliméricos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato tienen preferiblemente un peso molecular promedio de 400 a 15000 g/mol. Por ejemplo, se pueden utilizar compuestos seleccionados del grupo de polioles de poliéter, polioles de poliéster o mezclas de los mismos.

- 10 Los polieteroles se preparan, por ejemplo, a partir de epóxidos como el óxido de propileno y/o el óxido de etileno, o de tetrahidrofurano con compuestos iniciadores que tienen actividad de hidrógeno, como alcoholes alifáticos, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, agua o compuestos a base de productos naturales, como sacarosa, sorbitol o manitol, utilizando un catalizador. Aquí pueden mencionarse catalizadores básicos o catalizadores de cianuro de metal doble, como se describe, por ejemplo, en las publicaciones PCT/EP2005/010124, EP 90444 o WO 05/090440.
- 15 Los poliesteres se preparan, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y alcoholes polihídricos, polioles de politioéter, amidas de poliéster, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación. Otros polioles posibles se indican, por ejemplo, en el "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1.
- 20 Preferiblemente, los compuestos poliméricos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos contienen compuestos con grupos hidrófobos. De modo particularmente preferible, estos son compuestos con grupos hidrófugos que tienen funcionalidad de hidroxilo. Tales grupos hidrófugos tienen grupos de hidrocarburos que tienen preferiblemente más de 6, de modo particularmente preferible más de 8 y menos de 100 y en particular más de 10 y menos de 50 átomos de carbono.
- 25 Como compuesto hidrófugo que tiene funcionalidad de hidroxilo se utiliza preferentemente un compuesto químico graso con funcionalidad de hidroxilo, un poliol químico graso. Se conoce una serie de compuestos químicos de grasa con funcionalidad de hidroxilo que se pueden utilizarse. Ejemplos son el aceite de ricino, aceites modificados con grupos hidroxilo como el aceite de semilla de uva, el aceite de comino negro, el aceite de semilla de calabaza, el aceite de semilla de borraja, el aceite de soja, el aceite de germen de trigo, el aceite de colza, el aceite de girasol, el aceite de maní, el aceite de semilla de albaricoque, el aceite de pistacho, el aceite de almendras, el aceite de oliva, el aceite de nuez de macadamia, el aceite de aguacate, el aceite de espinillo amarillo, el aceite de sésamo, el aceite de avellana, el aceite de onagra, el aceite de rosa silvestre, el aceite de cáñamo, el aceite de cártamo, el aceite de nuez, los ésteres de ácidos grasos que han sido modificados con grupos hidroxilo a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico, ácido cervónico. El aceite de ricino y sus productos de reacción con óxidos de alquileño o resinas de cetona-formaldehído se utilizan preferentemente aquí. Estos últimos compuestos son comercializados, por ejemplo, por Bayer AG bajo el nombre de Desmophen® 1150.
- 30
- 35

- 40 Se puede obtener otro grupo de polioles químicos grasos utilizados preferentemente mediante la apertura en anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con reacción simultánea con alcoholes y, opcionalmente, después de otras reacciones de transesterificación. La incorporación de grupos hidroxilo en aceites y grasas se lleva a cabo principalmente por medio de

- 45 epoxidación del doble enlace olefínico contenido en estos productos seguida de la reacción de los grupos epoxi formados con un alcohol monohídrico o polihídrico. En este caso, a partir del anillo epoxi se incorpora un grupo hidroxilo o, en el caso de los alcoholes multifuncionales, una estructura con un mayor número de grupos OH. Dado que los aceites y las grasas suelen ser ésteres de glicerol, en las reacciones mencionadas antes todavía tienen lugar reacciones de transesterificación paralelas. Los compuestos así obtenidos preferentemente tienen un peso molecular en el rango entre 500 y 1500 g/mol. Tales productos son ofrecidos, por ejemplo, por las empresas Cognis y Altropol.

- 50 Como compuestos (c), que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono, preferiblemente al menos un doble enlace carbono-carbono terminal, pueden utilizarse, por ejemplo, compuestos que contengan uno o más grupos vinílicos. Es esencial en la invención que la densidad de doble enlace de los dobles enlaces (es decir, de los grupos vinílicos  $R-CH=CH_2$ ) de los compuestos del componente (c) sea respectivamente de al menos 21%, preferiblemente de al menos 23% y de modo particularmente preferible de al menos 25%. En el contexto de la presente invención, por una densidad de doble enlace de un compuesto, la fracción en masa de los dobles enlaces terminales se establece
- 55 en relación con la masa molecular total. Para un doble enlace terminal se adopta una masa de 27 g/mol ( $-CH=CH_2$ ; 2 veces carbono más 3 veces hidrógeno).

Los compuestos (c) no contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Los compuestos típicos (c) son, por ejemplo, butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo,

metoxibutadieno, diacrilato de dipropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, polibutadieno. La funcionalidad de doble enlace del compuesto (c) es mayor que 1, por ejemplo 2 o 3. Si se utilizan varios compuestos (c), la densidad de doble enlace resulta del promedio numérico de los componentes utilizados. El monómero etilénicamente insaturado preferido es el triacrilato de trimetilolpropano.

- 5 Preferiblemente, la proporción de compuestos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono (c), de 10 a 70 % en peso, en particular preferiblemente de 25 a 60 % en peso y, en particular, de 30 a 50 % en peso, respectivamente basado en el peso total de los componentes (a) a (f).

Los catalizadores convencionales de poliuretano se pueden utilizar como catalizadores (d). Estos aceleran mucho la reacción de los compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos (b) con los di- y poliisocianatos (a). Como catalizadores habituales que se pueden utilizar para la preparación de poliuretanos pueden mencionarse, por ejemplo, amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametildietilenotriamina, éter de tetrametildiaminoetilo, bis(dimetilaminopropil)urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano, y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Asimismo se toman en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como el neodecanoato de bismuto (III), el 2-etilhexanoato de bismuto y el octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos metálicos orgánicos se pueden usar solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) es un éster, preferiblemente sólo se utilizan catalizadores de amina.

- 25 Como catalizador o combinación de catalizadores, pueden utilizarse catalizadores (d), por ejemplo, en una concentración de 0,001 a 5 % en peso, en particular de 0,05 a 2 % en peso, con respecto al peso del componente (b).

Los dobles enlaces del componente (c) pueden polimerizarse por radicales libres durante la reacción de poliuretano de los componentes (a) y (b) o en una etapa posterior a la reacción de poliuretano. La reticulación de los dobles enlaces del material poliuretánico según la invención puede llevarse a cabo mediante iniciadores de radicales (e) convencionales, tales como peróxidos o AIBN. Además, también se puede llevar a cabo una reticulación mediante irradiación con radiación de alta energía, por ejemplo, luz-UV, haces de electrones o radiación  $\beta$  o  $\gamma$ . Otra posibilidad de reticulación es la reticulación térmica a temperaturas superiores a 150 °C, preferiblemente superiores a 180 °C, en presencia de oxígeno. Preferiblemente, la reticulación de los dobles enlaces se lleva a cabo mediante iniciadores de radicales convencionales o por irradiación con radiación de alta energía, de modo particularmente preferible por medio de iniciadores convencionales de radicales libres.

- 35 Además, pueden utilizarse sustancias auxiliares y/o aditivas (g). Se pueden utilizar todas las sustancias auxiliares y aditivas conocidas para la preparación de poliuretanos. Pueden mencionarse, por ejemplo, tensioactivos, agentes de soplado, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, agentes de separación, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, sustancias ignífugas, inhibidores de hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático. Tales sustancias se conocen y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulos 3.4.4 y 3.4.6 a 3.4.11.

Por otro lado, los compuestos que contienen grupos epoxi no son necesarios para la preparación de los materiales poliuretánicos de la invención. Preferiblemente, el material poliuretánico de la invención no contiene sustancialmente ningún compuesto que contenga grupos epoxi. Esto significa que la proporción de compuestos que contienen grupos epoxi, con respecto al peso total de los componentes (a) a (f) es inferior a 1 % en peso, de modo particularmente preferible inferior a 0,1 % en peso.

En general, en la preparación del material poliuretánico según la invención, los di- y/o poliisocianatos (a), los compuestos con átomos de hidrógeno reactivos a grupos isocianato (b) y, si se utilizan, otros compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, como los agentes de soplado, reaccionan en cantidades tales que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de átomos de hidrógeno reactivos frente a los grupos isocianatos de los otros componentes es de 0,8 a 2, preferiblemente 0,9 a 1,2 y de modo particularmente preferible de 0,95 a 1,1. Una relación de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100.

En una forma de realización preferida, el material poliuretánico curado de la invención se obtiene en una sola etapa. En el presente documento "en una etapa" significa que todos los componentes (a) a (c) para la preparación del cuerpo de moldeo y, si están presentes (d) a (f) se mezclan antes del inicio de la reacción y la reacción se efectúa posteriormente hasta obtener un material poliuretánico curado sin la adición de otros compuestos y, en particular, sin la adición de otros compuestos que contengan grupos reactivos frente a los grupos isocianatos.

El material poliuretánico curado según la invención es un sólido. En el contexto de la presente invención, se trata de un sólido si la dureza shore según DIN EN ISO 868 es mayor que shore A 10, preferiblemente mayor que shore A 30

y en particular mayor que shore A 50. En otra forma de realización preferida, el material poliuretánico curado según la invención tiene una alta resistencia al impacto según DIN EN ISO 179-1 de acuerdo con Charpy de preferiblemente más de 10 kJ/m<sup>2</sup>, de modo particularmente preferible más de 20 kJ/m<sup>2</sup> y en particular más de 30 kJ/m<sup>2</sup>. La presencia de un material poliuretánico curado según la invención debe ser independiente de la reacción de reticulación de los

5 dobles enlaces del componente (c), es decir, tan pronto como se alcanza la dureza Shore, se logra la definición del material poliuretánico curado, independientemente de si todos los dobles enlaces, una parte de los dobles enlaces o ningún doble enlace ya han reaccionado entre sí. Por lo general, la dureza aumenta aún más cuando se ha efectuado la reacción de reticulación del doble enlace.

Las sustancias de partida especiales (a) a (g) para la preparación de poliuretanos según la invención difieren cuantitativa y cualitativamente sólo ligeramente si un poliuretano termoplástico, una espuma rígida o un plástico termoestable se va a preparar como poliuretano de acuerdo con la invención. Por ejemplo, no se utilizan agentes de soplado para la preparación de poliuretanos macizos y de modo predominante se utilizan sustancias de partida estrictamente difuncionales se utilizan predominantemente para el poliuretano termoplástico. Además, la elasticidad y la dureza del poliuretano según la invención puede variar, por ejemplo, por medio de la funcionalidad y de la longitud

15 de la cadena del compuesto de mayor peso molecular con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos. Tales modificaciones son conocidas por aquellos expertos en la materia.

Los reactivos para la preparación de un poliuretano macizo se [conocen, por ejemplo, por] las publicaciones EP 0989146 o EP 1460094 y los reactivos para la preparación de una espuma rígida por la publicación PCT/EP2005/010955. A los reactivos descritos en estos documentos respectivamente se añade luego además el

20 compuesto (c).

Además del procedimiento según la invención, también es objeto de la invención un poliuretano que puede obtenerse por medio de un procedimiento según la invención.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el material poliuretánico de la invención es un material composite de fibra de poliuretano. Para su preparación, las fibras se humedecen con la mezcla de reacción y luego se curan para obtener un material composite de fibra de poliuretano. Como fibras [se emplean] preferiblemente fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras naturales, como fibras de celulosa, fibras de aramida, fibras de nylon, fibras de basalto, fibras de boro, fibras de zylon (poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol), fibras de carburo de silicio, fibras de amianto, fibras metálicas y combinaciones de las mismas. Las técnicas para humedecer las fibras no están limitadas y son generalmente conocidas. Estas incluyen, por ejemplo, el procedimiento de ovillado de fibra, el

30 procedimiento de pultrusión, el procedimiento de laminación manual y el procedimiento de infusión, como el procedimiento de infusión al vacío.

Los materiales poliuretánicos de la invención, en particular los materiales composite de fibra y poliuretano de la invención, muestran una mejor resistencia dimensional térmica, una temperatura de transición vítrea elevada, muy buena resistencia al agua y a los líquidos hidrófugos y muy buenas propiedades de carga continua.

Por ejemplo, los materiales composite de fibra y poliuretano según la invención pueden utilizarse, por ejemplo, como adhesivos, especialmente para áreas muy exigidas térmicamente, componentes estructurales de construcción, por ejemplo, partes exteriores de la carrocería en la industria de automóviles, como guardabarros, cascos de barcos, contenedores de agua caliente, por ejemplo, en el hogar, como partes de motores eléctricos, mástiles, por ejemplo, como postes de energía o mástiles de telégrafo, aislantes y otros componentes en el campo de la tecnología de alto voltaje, palas de rotor para aerogeneradores o como tuberías, por ejemplo, tuberías reforzadas con fibra para la industria del petróleo y el gas. Además, los materiales poliuretánicos de la invención son adecuados para su uso en pintura catódica por inmersión que se utiliza en particular en la industria automotriz.

40 La invención se ilustrará a continuación mediante ejemplos.

Materias primas:

45	Poliol 1:	Aceite de ricino
	Poliol 2:	Polióxido de propileno iniciado por glicerol, con una funcionalidad de 3,0 y un número OH de 805 mg KOH/g
	Poliol 3:	Sacarosa y polióxido de propileno/polióxido de etileno co-iniciado con dietilenglicol con tapa de óxido de propileno con una funcionalidad de 4,5 y un número OH de 400 mg KOH/g
50	TMPTA:	Triacrilato de trimetilolpropano, densidad de doble enlace 26,35
	Poliol 5:	Dipropilenglicol
	DPGDA:	Diacrilato de dipropilenglicol, densidad de doble enlace 21.5
	Iso 1:	MDI polimérico

De acuerdo con la Tabla 1, a un índice de isocianato de 120 se fundieron placas de prueba con un espesor de 2 mm. Todos los datos corresponden a las piezas en peso, a menos que se indique lo contrario. Posteriormente, la temperatura de transición vítrea de las muestras fue determinada por DSC. Para este propósito, la muestra se calentó en dos series de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 300 °C, la velocidad de calentamiento fue de 20 K/min. La temperatura de transición vítrea se determinó a partir de los datos de la segunda serie de calentamiento.

Tabla 1

Poliol 1	44,8	26,7	26,7
Poliol 2	25	15	15
Poliol 3	25	15	15
Agente de sacado	5	3	3
Antiespumante	0,2	0,2	0,2
TMPTA		40	
DPGDA			40
Iso			
Iso 1	100	100	100
Tg en °C; DSC 2. Serie de calor	95	179	123
Resistencia dimensional térmica 0,45MPa en °C (según DIN EN ISO 75-1)	70	150	No medida

Los poliuretanos de la invención muestran un aumento significativo de la temperatura de transición vítrea y una resistencia dimensional térmica mejorada del material poliuretánico según la invención frente al material de referencia sin un compuesto que tiene doble enlace carbono-carbono. Además, la tabla muestra que una alta densidad de doble enlace frente a DPGDA conduce a un aumento significativo de las temperaturas de transición vítrea.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material poliuretánico en el que se mezclan
  - a) di- y/o poliisocianatos,
  - b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianatos,
  - 5 c) compuestos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono,
  - d) opcionalmente, catalizador que acelera la reacción del uretano;
  - e) opcionalmente, iniciadores de radicales; y
  - f) opcionalmente, otras sustancias auxiliares y aditivas;para obtener una mezcla de reacción y se curan, en cuyo caso
- 10 como compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos se utilizan compuestos que tienen una funcionalidad media de al menos 1,5,  
la densidad de doble enlace del compuesto (c) es de al menos el 21 % y la funcionalidad de doble enlace del compuesto (c) es mayor que 1 y el compuesto (c) no tiene grupos reactivos frente a isocianato y, además de los compuestos del componente (b), no se utilizan otros compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, y
- 15 la relación de equivalencia de grupos isocianatos de los di- y/o poliisocianatos (a) y los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato es de 0,8 a 2.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto (c) tiene al menos un doble enlace carbono-carbono terminal.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato tiene compuestos poliméricos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y opcionalmente extensores de cadena y/o agentes de reticulación, en cuyo caso los compuestos poliméricos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato tienen un peso molecular de 300 g/mol y más y los extensores de cadena y agentes de reticulación tienen un peso molecular de menos de 300 g/mol.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los compuestos poliméricos que tienen átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato tienen una funcionalidad media del hidrógeno de 2 a 4 y un contenido de grupos OH secundarios de al menos el 50%.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los compuestos poliméricos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato contienen al menos un compuesto con funcionalidad de hidroxilo que tiene grupos hidrófugos.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como di- o poliisocianatos (a) se utilizan 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, homólogos policíclicos del MDI o mezclas de dos o más de estos componentes.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material poliuretánico se obtiene en una etapa.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la proporción de compuestos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono (c) es de 10 a 70 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (a) a (f).
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los compuestos (c) que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono se polimerizan por radicales libre durante la reacción de poliuretano de los componentes (a) y (b) o en una etapa posterior a la reacción de poliuretano.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la polimerización por radicales libres de los compuestos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono (c) se inicia mediante iniciadores de radicales, irradiación con radiación de alta energía o térmicamente a temperaturas superiores a 150 °C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el material poliuretánico es un material composite de fibra y poliuretano y se humedece un material de fibra con la mezcla de reacción y luego se cura para obtener el material composite de fibra y poliuretano.
- 45 12. Material poliuretánico que se puede obtener por medio de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.



13. Uso de un material poliuretánico según la reivindicación 12 como componente estructural.
14. Uso de un material poliuretánico según la reivindicación 12 como adhesivo.