



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 464**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803451 .7**

96 Fecha de presentación : **01.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2190898**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Resinas híbridas de poliéster.**

30 Prioridad: **03.09.2007 EP 07017211**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.06.2011**

73 Titular/es: **CYTEC AUSTRIA GmbH**  
**Bundesstrasse 175**  
**8402 Werndorf, AT**

72 Inventor/es: **Fröhlich, Gerd y**  
**Urbano, Edmund**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 361 464 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

Resinas híbridas de poliéster

5 Resinas híbridas de poliéster han sido descritas, p. ej., en el documento EP 0 371 221 A2. Resinas híbridas de poliéster de este tipo se basan en mezclas de oligoésteres o poliésteres insaturados hidroxifuncionales con un bajo grado de polimerización, disueltos en compuestos copolimerizables, olefinicamente insaturados, en calidad de disolventes reactivos tales como estireno y metacrilato de metilo, y di- y poliisocianatos. La insaturación se introduce preferiblemente en los poliésteres mediante incorporación de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como ácidos maleico o fumárico. La formación del polímero reticulado se produce a través de copolimerización del disolvente insaturado y del poliéster, iniciada en los radicales, por una parte, y a través de la poliadición de los polímeros hidroxifuncionales al diisocianato. Este curado doble conduce a propiedades ventajosas. Sin embargo, se ha encontrado que, especialmente en la fabricación de grandes piezas, tales como cascos de barcos o piezas de piscinas, la velocidad de curado es demasiado elevada para permitir la colada de piezas grandes de este tipo.

En la técnica anterior arriba citada, se ha confirmado que se prefieren poliésteres que contienen un grupo hidroxilo secundario, debido a la demora de la reacción de poliadición que se necesita para proporcionar al usuario una vida útil razonable. Por otra parte, la poliesterificación de alcoholes secundarios es mucho más lenta en comparación con la de alcoholes primarios, haciendo así a la formación del componente de poliéster básico más laboriosa y menos eficaz.

En el documento EP 0 371 221 A2 se ha propuesto, por lo tanto, partir de un poliéster preparado mediante alcoholisis de poli(tereftalato de etileno) con alcoholes que tienen tanto grupos hidroxilo primarios como secundarios tales como 1,2-dihidroxi-propano y los poliésteres basados en los mismos. Esto tiene la ventaja de que se pueden utilizar materias primas económicas (residuos de poliéster), pero el inconveniente es que se requiere el procedimiento en dos etapas de la alcoholisis y re-esterificación que se necesita para incorporar la cantidad de ácido insaturado. Existe también una distribución estadística de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que conduce a una vida útil que todavía no es satisfactoria.

Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar resinas híbridas de poliéster con una velocidad de curado reducida que conserven, sin embargo, las propiedades favorables de resinas híbridas de este tipo tales como una buena resistencia a la tracción y módulo de elasticidad a la tracción, una elevada resistencia al impacto Izod y temperatura de distorsión térmica. Otro objeto de la presente invención era proporcionar una resina híbrida que permita un alto grado de relleno y una alta versatilidad en la composición.

Este y otros objetos se han conseguido al proporcionar una composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases que comprende, en calidad de un primer constituyente, una mezcla **ABCD** de un poliéster insaturado **ABC** que tiene restos derivados de al menos un alcohol **A**, restos derivados de una mezcla **B** de ácidos carboxílicos, en donde al menos el 10% de la masa de al menos uno de dichos ácidos carboxílicos **B** o de dichos alcoholes **A** tiene al menos una insaturación olefínica en sus moléculas, y restos derivados de un monoepóxido **C** que tiene al menos cuatro átomos de carbono, poliéster **ABC** que está disuelto en un compuesto **D** que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con el oligómero de poliéster insaturado **ABC** y, en calidad de un segundo constituyente, un componente líquido **EF** que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**.

En una realización preferida, el poliéster insaturado **AB** es el producto de una poliesterificación de al menos un alcohol **A** y al menos un ácido carboxílico **B**, en donde al menos el 10%, preferiblemente al menos el 15% y, de manera particularmente preferida, al menos el 20% de la masa de los ácidos **B**, de los alcoholes **A**, o tanto de los ácidos **B** como de los alcoholes **A**, tiene al menos una insaturación olefínica en sus moléculas, aludiéndose a dichos ácidos insaturados como ácidos insaturados **B1**, y aludiéndose a dichos alcoholes insaturados como alcoholes insaturados **A1**, opcionalmente en presencia de un catalizador, y en donde la cantidad de alcoholes **A** y ácidos **B** se elige de manera que se asegure que el poliéster **AB** resultante tenga un índice de acidez de preferiblemente al menos 15 mg/g, de manera particularmente preferida de al menos 25 mg/g y, de manera especialmente preferida, de al menos 35 mg/g. En este producto de reacción **ABC**, la cantidad de monoepóxido **C** se elige de manera que esencialmente todos los grupos extremos carboxilo de **AB** se conviertan, mediante

reacción con **C** y bajo la adición y formación de éster, en grupos extremos hidroxilo, que casi exclusivamente son grupos hidroxilos secundarios. En este contexto, "casi exclusivamente" significa que al menos el 90%, de preferencia al menos el 95% y, de manera particularmente preferida, al menos el 97% de los productos en cuestión cumplen la condición establecida, en este caso el ser grupos hidroxilo secundarios, y "esencialmente todos" significa que al menos el 90%, preferiblemente al menos el 95% y, de manera particularmente preferida, al menos el 97% de los productos en cuestión.

El oligómero de poliéster hidroxil-funcional **ABC**, formado mediante la reacción de **AB** y **C**, se disuelve luego en un compuesto líquido **D** que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con el oligómero de poliéster insaturado **ABC**. En otra realización, también es posible disolver el poliéster **AB** en el componente líquido **D** y hacer reaccionar esta disolución con el monoepóxido **C**.

En una realización preferida, también está presente un catalizador **G** en este primer componente, catalizador **G** que sirve para reforzar la formación de radicales en el segundo componente que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**.

Los dos componentes, siendo el primero una disolución del poliéster **AB** que ha reaccionado con el monoepóxido **C** en el compuesto **D** en calidad de disolvente, que también comprende opcionalmente el catalizador **G**, y siendo el segundo una mezcla de un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**, se mezclan para formar una composición de resina de colada. Esta composición se prepara habitualmente a lo sumo 3 horas antes del uso. y cíclicos, y ácidos aromáticos, cada uno de ellos con 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ácido subérico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecano-dioico, ácidos grasos diméricos, ácido ftálico, isoftálico y tereftálico, ácidos 2,3- y 2,6-naftaleno-dicarboxílicos, ácido hexahidroftálico y ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico.

Los alcoholes **A** tienen al menos dos grupos hidroxilo y son compuestos hidroxil alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, con 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,5- y 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y oligómeros superiores de etilenglicol y propilenglicol, que también pueden incluir oligómeros mixtos. Se prefieren alcoholes dihidricos **A2** tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol y 1,3- y 1,4-butanodiol. Entre los alcoholes aromático-alifáticos mixtos se prefieren el bisfenol A etoxilado y propoxilado. Una cantidad menor de alcoholes trihidricos o polihidricos **A3** con tres o más grupos hidroxilo pueden estar presentes en una mezcla con alcoholes dihidricos, en que la fracción en masa de alcoholes trihidricos o polihidricos en la mezcla de alcoholes no es mayor que 40%, preferiblemente no es mayor que 30%. Alcoholes trihidricos o polihidricos **A3** de este tipo son preferiblemente aquellos que tienen grupos hidroxilo tanto primarios como secundarios. Los grupos hidroxilo primarios se consumen habitualmente durante la reacción de poliesterificación, permaneciendo los grupos hidroxilo secundarios menos reactivos. Alcoholes **A3** de este tipo son preferiblemente glicerol con dos grupos hidroxilo primarios y un grupo hidroxilo secundario, eritritol y treitol, cada uno con dos grupos hidroxilo secundarios además de dos grupos hidroxilo primarios, xilitol con dos grupos hidroxilo primarios y tres grupos hidroxilo secundarios, y manitol y sorbitol que tienen dos grupos hidroxilo y cuatro grupos hidroxilo secundarios.

Los alcoholes **A1** insaturados que pueden utilizarse tienen al menos dos grupos hidroxilo y son compuestos hidroxil alifáticos lineales, ramificados o cíclicos con 2 a 40 átomos de carbono y al menos una insaturación olefínica. Alcoholes **A1** preferidos son buteno-2-diol-1,4 y ésteres parciales de alcoholes polihidricos con ácidos carboxílicos insaturados tales como mono(met)acrilato de trimetilolpropano o di(met)acrilato de pentaeritritol, así como éteres parciales de alcoholes polihidricos con alcoholes monohidricos insaturados tales como trimetilol-propano-monoalil-éter o pentaeritritol-dialil-éter.

Los ácidos **B** comprenden preferiblemente una porción de ácidos **B1** que tienen al menos una insaturación olefínica por molécula y otros ácidos **B2** que no tienen una insaturación olefínica de este tipo. Los ácidos **B1** se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilen-tetrahidroftálico y ácido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico. Los ácidos **B2** comprenden ácidos alifáticos, lineales, ramificados

Monoepóxidos **C** adecuados son epoxialcanos tales como 1,2-epoxialcanos tales 1,2-epoxibutano y 1,2-epoxihexano, éteres de alcohol glicidílico con alcoholes alifáticos lineales o ramificados tales como etanol, butanol-

1, hexanol-1 y 2-etil-hexanol-6, así como ésteres de alcohol glicidílico con ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido caproico, ácido 2-etilhexanoico o ácido 2,2-dimetiloctanoico. Son especialmente preferidos ésteres de alcohol glicidílico con ácidos alifáticos ramificados que están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial de "Versatic Acids". También es posible utilizar alcohol metilglicidílico en mezcla con o en lugar de alcohol glicidílico en los compuestos nombrados en esta memoria.

Compuestos **D** adecuados son compuestos vinil-aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, vinil-tolueno, divinil-benceno, vinil-naftaleno y también ésteres de alcoholes alifáticos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineales o ramificados tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol y 2-etil-hexanol, con ácidos mono- o di-carboxílicos insaturados tales como ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, isocrotonico, vinil-acético, y ácidos maleico, fumárico, itacónico, mesacónico, citracónico y tetrahidroftálico. De igual manera, también se pueden utilizar ftalato de dialilo y cianurato de trialilo. También es posible utilizar ésteres de alcoholes dihidricos o polihídricos con los ácidos arriba mencionados tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, di(met)acrilato de etilen- o propilen-glicol, y di- o tri-(met)acrilato de trimetilolpropano, así como éteres de alcoholes de dihidricos y polihídricos con alcoholes monohídricos insaturados tales como trimetilol propano mono-, di- y tri-aliléter o pentaeritritol mono-, di-, tri- y tetra-aliléter. Cuando se determina la cantidad de isocianato a utilizar, debe tenerse en cuenta la presencia de compuestos **D** hidroxifuncionales de este tipo.

Los isocianatos **E** se pueden seleccionar del grupo que consiste en isocianatos alifáticos y aromáticos, difuncionales o polifuncionales, preferiblemente isocianatos difuncionales tales como diisocianato de tolueno, bis-(4-isocianatofenil)metano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de tetrametilxilileno, bis-(4-isocianatociclohexil)metano y alofanatos, uretdionas, isocianuratos y biurets derivados de éstos.

Iniciadores de radicales **F** se pueden seleccionar de compuestos de peróxido tales como perhexanoato de terc.-butilo, perbenzoato de terc.-butilo y peróxido de benzoilo, que se combinan preferiblemente con aminas aromáticas como catalizadores **G** tales como N,N-dimetil- o N,N-dietil-anilina, e hidroperóxidos de cetonas tales como hidroperóxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de acetilacetona e hidroperóxido de ciclohexanona, en combinación con sales de metales en calidad de catalizadores **G**, preferiblemente sales de ácidos orgánicos y, de manera particularmente preferida, sales de metales de transición con ácidos orgánicos tales como octanoato o naftenoato de cobalto o vanadio.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de una composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases, que comprende las etapas de

- 35 - hacer reaccionar al menos un alcohol **A** y una mezcla **B** de ácidos carboxílicos, en donde al menos el 10% de la masa de al menos uno de dichos ácidos carboxílicos **B** o de dichos alcoholes **A** tiene al menos una insaturación olefínica en sus moléculas, para formar un poliéster insaturado **AB**,
- 40 - hacer reaccionar el poliéster insaturado **AB** de carácter ácido formado en la primera etapa con un monoepóxido **C** que tiene al menos cuatro átomos de carbono, para formar un oligómero de poliéster hidroxifuncional **ABC**,
- 45 - disolver el poliéster **ABC** en un compuesto líquido **D** que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con el oligómero de poliéster insaturado **ABC** para formar una mezcla **ABCD**,
- preparar, en calidad de un segundo componente, una composición de isocianato líquida **EF** que comprende un isocianato polifuncional **C** y un iniciador de radicales **F**,
- 50 - añadir esta composición de isocianato líquida **EF** a esta mezcla **ABCD** para formar una composición de resina de colada.

Opcionalmente, se utiliza un catalizador en la reacción de esterificación entre los componentes **A** y **B**. Este catalizador es un catalizador de poliesterificación usual, preferiblemente basado en óxidos o sales de metales de transición tales como titanio, o de óxidos o sales de metales del Grupo IV o del Grupo V, tales como germanio, estaño, plomo y bismuto.

Es posible hacer reaccionar los poliésteres **AB** de carácter ácido con el monoepóxido **C** y luego diluir el producto de reacción **ABC** con el compuesto **D**. En otra realización, que es particularmente útil si se sintetizan poliésteres **AB** de mayor masa molar, también es posible diluir estos poliésteres **AB** con el compuesto **D** y hacer reaccionar luego esta disolución de baja viscosidad con el monoepóxido **C**, proporcionando en cada caso una disolución **ABCD**.

En una realización preferida, un catalizador **G** se añade luego a esta disolución **ABCD** para formar una disolución **ABCDG**, catalizador **G** que sirve para fomentar la formación de radicales en el segundo componente que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**.

Los dos componentes, siendo el primer componente la disolución **ABCD** y, opcionalmente, la disolución **ABCDG**, se mezcla finalmente con el segundo componente **EF** que es una mezcla de un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F** para formar una composición de resina de colada. Esta composición se prepara habitualmente a lo sumo 3 horas antes del uso.

La invención se refiere también a un método para usar las resinas híbridas de poliéster-uretano para la producción de objetos conformados, método que comprende mezclar el primer componente **ABCD**, que comprende opcionalmente un catalizador **G** adicional, con el segundo componente **EF** y colar la mezcla así obtenida en un molde, calentar el molde para curar el contenido del molde para formar una pieza curada, y después abrir el molde y extraer la pieza curada.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. El índice de acidez se define de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114 (DIN 53 402) como la relación de la masa  $m_{\text{KOH}}$  de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra sometida a examen, y la masa  $m_B$  de esta muestra; su unidad habitual es "mg/g". Las concentraciones son fracciones en masa, si no se indica de otro modo, y se establecen como la relación de la masa de soluto a la masa de disolución en "cg/g" o "kg/(100 kg)" o "%".

#### Ejemplo 1

Una mezcla de dipropilenglicol (1,33 kg) y neopentilglicol (0,95 kg), 1 kg de anhídrido ftálico y 0,8 kg de anhídrido maleico, y 0,55 g de óxido de dibutil-estaño se mezclaron en una caldera de la resina y se calentaron bajo un ligero flujo de nitrógeno hasta que el agua comenzaba a destilar. El agua se separó de forma continua al tiempo que se elevaba la temperatura de la caldera hasta 205°C, de modo que la temperatura en la cabeza de destilación se mantuvo en 100°C a 105°C durante aproximadamente 20 horas. El índice de acidez residual era aproximadamente 36 mg/g. Se dejó que la mezcla se enfriara hasta 180°C, y a lo largo de un período de treinta minutos se añadieron 0,52 kg de @Cardura E 10 (éster glicidílico de una mezcla de ácidos decanoicos alifáticos ramificados). Después de ello, se añadieron 0,3 g de hidroquinona disueltos en 1 ml de metoxipropanol, y la mezcla se dejó enfriar hasta 130°C. Se añadieron 1,62 kg de estireno, seguido de una segunda porción de inhibidor (0,25 g de hidroquinona disueltos en 1,3 ml de metoxipropanol). Se obtuvo un líquido viscoso con una fracción de sólidos en masa de aproximadamente 73%. El índice de acidez era de aproximadamente 1 mg/g.

A este líquido se añadieron más hidroquinona disuelta en metoxipropanol y N,N-dietil-anilina para proporcionar una mezcla que contenía 0,05 g de hidroquinona, 0,2 g de metoxipropanol y 0,7 g de dietil-anilina por cada 100 g de resina sólida.

#### Ejemplo 2

Se preparó una mezcla a partir de 1,0 kg de bis-(4- isocianatofenil)metano y 97 g de peróxido de dibenzoilo en forma de una composición concentrada al 50% (peróxido en forma de polvo junto con ftalato de dicitlohexilo en calidad de agente retardante o de flegmatización).

#### Ejemplo 3

23 g de la mezcla del Ejemplo 2 y 100 g de la mezcla del Ejemplo 1 se mezclaron íntimamente. La mezcla tenía una vida útil de 90 minutos a 23°C.

#### Ejemplo 4 (comparativo)

Una mezcla de dietilenglicol (1,3 kg) y neopentilglicol (1,18 kg), 1 kg de anhídrido ftálico y 1 kg de anhídrido maleico, y 0,55 g de óxido de dibutil-estaño se mezclaron en una caldera de la resina y se calentaron bajo un ligero flujo de nitrógeno hasta que el agua comenzaba a destilar. El agua se separó de forma continua al tiempo que se elevaba la temperatura de la caldera hasta 200°C, de modo que la temperatura en la cabeza de destilación se mantuvo en 100°C a 105°C durante aproximadamente 13 horas. El índice de acidez residual era aproximadamente 25 mg/g. Se dejó que la mezcla se enfriara hasta 180°C, se añadieron 0,3 g de hidroquinona disueltos en 1 ml de metoxipropanol, y la mezcla se dejó enfriar hasta 130°C. Se añadieron 1,77 kg de estireno, seguido de una segunda porción de inhibidor (0,25 g de hidroquinona disueltos en 1,0 ml de metoxipropanol). Se obtuvo un líquido viscoso con una fracción de sólidos en masa de aproximadamente 70%. El índice de acidez era de aproximadamente 17 mg/g.

A este líquido se añadieron más hidroquinona disuelta en metoxipropanol y N,N-dietil-anilina para proporcionar una mezcla que contenía 0,05 g de hidroquinona, 0,2 g de metoxipropanol y 0,7 g de dietil-anilina por cada 100 g de resina sólida.

#### **Ejemplo 5 (comparativo)**

23 g de la mezcla del Ejemplo 2 y 100 g de la mezcla del Ejemplo 4 se mezclaron íntimamente. La mezcla tenía una vida útil de veinticinco minutos a 23°C.

#### **Ejemplo Comparativo 6 (de acuerdo con el documento EP 0 371 221 A1)**

1033 g de poli(tereftalato de etileno) de calidad de fibra se calentaron a reflujo bajo una manta de nitrógeno junto con 950 g de dietilenglicol y 1,2 g de óxido de dibutil-estaño hasta 220°C bajo agitación hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se añadieron 442 g de una mezcla de una fracción en masa de 85% de dipropilen-1,2-glicol y 15% de tripropilen-1,2-glicol, y se continuó agitando durante aproximadamente tres horas. Después se añadieron 703 g de anhídrido maleico y la mezcla se mantuvo a 205°C bajo agitación hasta que había cesado la formación de agua. La resina resultante se enfrió hasta 130°C y luego se disolvió en 1 kg de estireno.

A este líquido se añadieron más hidroquinona disuelta en metoxipropanol y N,N-dietil-anilina para proporcionar una mezcla que contenía 0,05 g de hidroquinona, 0,2 g de metoxipropanol y 0,7 g de dietil-anilina por cada 100 g de resina sólida.

100 g de esta disolución se mezclaron con 23 g de la mezcla del Ejemplo 2, bajo agitación. La mezcla tenía una vida útil de doce minutos a 23°C.

La resina híbrida de acuerdo con la invención tiene una vida útil acusadamente mayor que el material comparativo. Esta es una ventaja importante, especialmente para la colada de grandes piezas tales como cascos de barcos, aspas de molinos de viento o piezas de piscinas.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases que comprende, como un primer constituyente, una mezcla **ABCD** de un poliéster insaturado **ABC**, del cual al menos el 90% de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios, y que tiene restos derivados de al menos un alcohol **A**, restos derivados de una mezcla **B** de ácidos carboxílicos, en donde al menos el 10% de la masa de al menos uno de dichos ácidos carboxílicos **B** o de dichos alcoholes **A** tiene al menos una insaturación olefínica en sus moléculas, y restos derivados de un monoepóxido **C** que tiene al menos cuatro átomos de carbono, poliéster **ABC** que está disuelto en un compuesto **D** y que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con el oligómero de poliéster insaturado **ABC** y, en calidad de un segundo constituyente, un componente líquido **EF** que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**.
- 2.- La composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases de la reivindicación 1, en donde el primer constituyente comprende adicionalmente un catalizador **G** para fomentar la formación de radicales, catalizador **G** que se selecciona del grupo que consiste en aminas aromáticas y sales de metales.
- 3.- La composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases de la reivindicación 1, en donde las cantidades de alcoholes **A** y ácidos **B** se eligen de modo que se asegure que el poliéster resultante **AB** tenga un índice de acidez de al menos 15 mg/g.
- 4.- La composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases de la reivindicación 1, en donde la cantidad de alcoholes **A**, ácidos **B** y monoepóxidos **C** se elige de manera que se asegure que en el poliéster **ABC** resultante, esencialmente todos los grupos carboxilo estén consumidos mediante la reacción con el monoepóxido **C**.
- 5.- La composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases de la reivindicación 1, en donde el monoepóxido se selecciona del grupo que consiste en ésteres glicidílicos y metil-glicidílicos de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados con 5 a 20 átomos de carbono.
- 6.- Un procedimiento para la producción de una composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases, que comprende las etapas de
- hacer reaccionar al menos un alcohol **A** y una mezcla **B** de ácidos carboxílicos, en donde al menos el 10% de la masa de al menos uno de dichos ácidos carboxílicos **B** o de dichos alcoholes **A** tiene al menos una insaturación olefínica en sus moléculas, para formar un poliéster insaturado **AB**,
  - hacer reaccionar el poliéster insaturado **AB** de carácter ácido formado en la primera etapa con un monoepóxido **C** que tiene al menos cuatro átomos de carbono, para formar un oligómero de poliéster hidroxifuncional **ABC**, del que al menos el 90% de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios,
  - disolver el poliéster **ABC** en un compuesto líquido **D** que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con el oligómero de poliéster insaturado **ABC** para formar una disolución de un oligómero de poliéster hidroxifuncional **ABC** disuelta en **D**,
  - preparar una composición de isocianato líquida **EF** que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**,
  - añadir esta composición de isocianato líquida a esta mezcla **ABCD** para formar una composición de resina de colada.
- 7.- Un procedimiento para la producción de una composición de resina de colada de resina híbrida de poliéster-uretano de dos envases, que comprende las etapas de
- hacer reaccionar al menos un alcohol **A** y una mezcla **B** de ácidos carboxílicos, en donde al menos el 10% de la masa de al menos uno de dichos ácidos carboxílicos **B** o de dichos alcoholes **A** tiene al menos una insaturación olefínica en sus moléculas, para formar un poliéster insaturado **AB** y, en una segunda etapa,

- disolver el poliéster **AB** en un componente líquido **D** que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con el oligómero de poliéster insaturado **AB**,
- 5
- hacer reaccionar el poliéster insaturado **AB** disuelto de carácter ácido formado en la primera etapa con un monoepóxido **C** que tiene al menos cuatro átomos de carbono, para formar una disolución de un oligómero de poliéster hidroxifuncional **ABC**, del que al menos el 90% de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios, disuelto en **D**,
- 10
- preparar una composición de isocianato líquida **EF** que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**,
  - añadir esta composición de isocianato líquida a esta mezcla **ABCD** para formar una composición de resina de colada.
- 15
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que un catalizador **G** para fomentar la formación de radicales en el iniciador de radicales **F** se añade a la disolución del oligómero de poliéster hidroxifuncional **ABC** disuelto en **D**.
- 20
- 9.- Un método de uso de la resina de colada de la reivindicación de 1 para la fabricación de piezas moldeadas, que comprende mezclar el oligómero de poliéster insaturado **ABC** de la reivindicación 1 con un compuesto **D** que tiene al menos una insaturación olefínica y que es copolimerizable en los radicales con dicho oligómero de poliéster insaturado **ABC**, y añadir a ello el segundo componente líquido **EF** de la reivindicación 1 que comprende un isocianato polifuncional **E** y un iniciador de radicales **F**, y colar la mezcla así obtenida en un molde, calentar el molde para curar el contenido del molde para formar una pieza curada y después abrir el molde y extraer la pieza curada.
- 25
- 10.- El método de la reivindicación 9, en el que un catalizador **G** para fomentar la formación de radicales se añade a la mezcla de **ABC** con el compuesto **D**.