

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 967**

51 Int. Cl.:

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2008 E 08802709 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2201056**

54 Título: **Composiciones de moldeo de resina de poliéster-poliuretano (híbrida) reticulables y espumantes con características de espumado para aplicaciones de moldeo cerrado**

30 Prioridad:

09.10.2007 EP 07254003

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

09.04.2014

73 Titular/es:

**CCP COMPOSITES UK LTD (100.0%)
Laport Road, Stallingborough, Nr Grimsby
North East Lincolnshire DN41 8DR, GB**

72 Inventor/es:

**DARBY, PAUL y
DEAN, PHIL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 453 967 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

Composiciones de moldeo de resina de poliéster-poliuretano (híbrida) reticulables y espumantes con características de espumado para aplicaciones de moldeo cerrado

5 Los plásticos reforzados con fibras de vidrio (GRP) son bien conocidos con respecto a su idoneidad para su uso en una serie de sectores y aplicaciones. Estos incluyen la construcción, automóvil/transporte, marina, plantas y artículos sanitarios resistentes a productos químicos. Los productos se valoran por su versatilidad en formulación, procesamiento y uso final. La matriz de resina usada más comúnmente es resina de poliéster insaturado (UPR). No obstante, estos materiales no están exentos de desventajas o limitaciones, incluida la naturaleza algo quebradiza de la matriz de resina.

10 Las resinas híbridas de poliéster-poliuretano se desarrollaron para abordar esta deficiencia y, también, para conferir beneficios adicionales al procesamiento y al uso final. El término híbrido describe un tipo nuevo de polímeros que se forma mediante la incorporación de los grupos químicos y las propiedades de dos polímeros diferentes, es decir, poliéster insaturado y poliuretano. Las resinas híbridas aumentan su peso molecular y su dureza cuando se curan mediante la reacción de extensión de cadena de uretano, que tiene lugar entre grupos hidroxilo terminales del poliéster insaturado y los grupos isocianato. La reticulación tiene lugar entre la insaturación del esqueleto de poliéster y el monómero de estireno, añadiendo rigidez y resistencia térmica. Por lo tanto, se obtiene una mezcla única de propiedades que no puede lograrse con un polímero cualquiera solo.

15 Los poliuretanos son bien conocidos por sus aplicaciones como elastómeros duros y espumas procesadas, bien flexibles o rígidas, estas últimas a menudo para aplicación en estructuras multilaminares, impartiendo características de aislamiento. La estructura de celda cerrada de estas espumas, además de las propiedades de aislamiento, reduce la densidad y posibilita lograr rigidez sin un aumento de peso excesivo.

20 El documento US 5.344.852 divulga composiciones de espuma híbrida de poliéster insaturado-poliuretano expandidas con agua con un contenido equivalente de agua que representa del 25 al 150 % del OH total del componente de polioliol y una relación NCO con respecto al OH total de 0,5 a 2, preferentemente de 0,8 a 1,2, siendo esencial la presencia de un alargador de cadena tal como una diamina y/o un polioliol. Las densidades preferentes de las espumas divulgadas varían de 16 a 160 g/l y pueden ser de hasta 560 g/l para un contenido de cargas del 50 % en peso.

25 Aunque las espumas de poliuretano basadas en polioles, poliésteres o poliéteres saturados se usan comercialmente ampliamente, este no es el caso de las formulaciones de espumas basadas en poliéster, por razones que incluyen una consistencia mala y una estructura de celda variable. Algunos de los problemas técnicos esenciales que se deben resolver con respecto a la tecnología de espumas de poliuretano basada en polioles saturados están relacionados con la reacción de reticulación adicional mediante una ruta de radicales libres que implica la insaturación etilénica de dicho poliéster insaturado. La cuestión es ser capaces de controlar el orden correcto y la velocidad de las reacciones de competencia y sucesivas que tienen lugar en el sistema reticulable insaturado espumante. Dicho sistema comprende un componente de poliisocianato y un componente reactivo con isocianato, que incluye un polioliol y agua como agente de expansión. Una primera reacción es la reacción exotérmica de agua con el poliisocianato, lo que genera dióxido de carbono gaseoso y una poliamina que reacciona posteriormente con un poliisocianato para dar una poliurea, reacción que compete con la reacción de formación de uretano del polioliol con dicho poliisocianato y, finalmente, la reacción de reticulación por radicales libres que implica la insaturación etilénica, inducida mediante la generación de calor de las reacciones previas y mediante la descomposición del iniciador por radicales libres. De hecho, el problema técnico que se desea solucionar es tener un artículo moldeado reproducible, con unas prestaciones mecánicas altas y ligero de peso en un intervalo de densidad específico. La solución de la presente invención es controlar las condiciones específicas de reacción y espumado para la composición insaturada cuando se moldea. De hecho, el contenido de agua y la relación de isocianato con respecto a los hidroxilos totales están limitados específicamente, con una composición exenta de componentes de alargamiento de cadena, como polioles y/o poliaminas de bajo peso molecular.

30 La presente invención desarrolla adicionalmente el concepto de resinas híbridas, sin polioles o poliaminas de alargamiento de cadena, para incluir un elemento de espumado que reduce el peso en al menos el 50 %, con respecto al artículo no espumado y potencia las propiedades de dureza y rigidez en un intervalo de densidad del artículo espumado final, particularmente para artículos moldeados sanitarios o para materiales de edificación moldeados, que varía de 0,4 a 1,2 g/ml y más particularmente de 0,6 a 0,8 g/ml con un contenido de cargas de hasta el 50 %.

El primer objeto de la invención se refiere a una composición de moldeo de resina de poliéster insaturado-poliuretano espumante reticulable específica.

55 Un segundo y un tercer objetos se refieren a procedimientos específicos de preparación de un artículo espumado moldeado a partir de al menos una composición tal como se define según la presente invención.

Un objeto adicional se refiere a diversos usos de dicha composición espumante.

Finalmente, la invención también abarca como objeto final productos acabados tales como materiales de espuma y artículos espumados que se obtienen a partir de la composición o a partir de los procedimientos tal como se definen según la presente invención.

5 Por lo tanto, el primer objeto de la invención se refiere a una composición de moldeo de resina de poliéster insaturado-poliuretano espumantes reticulables que se espuma ligeramente en el curado para producir artículos moldeados. Dicha composición de moldeo comprende:

- un componente A, que comprende:

A1) al menos un compuesto de isocianato polifuncional y

A2) al menos un iniciador de polimerización por radicales libres

10 - un componente B, que comprende en peso:

B1) 100 partes de al menos una resina de polioli que comprende:

B11) de 50 a 80 partes de al menos un poliesterpolioli etilénicamente insaturado con un índice de hidroxilo que varía de 80 a 170 mg de KOH/g.

15 B12) de 20 a 50 partes de al menos un monómero etilénicamente insaturado, compolimerizable con la insaturación de dicho poliesterpolioli insaturado,

siendo dicho poliesterpolioli B11) el producto de reacción de:

a) un componente ácido, que comprende:

a1) al menos un diácido etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido, dianhídrido, anhídrido dicarboxílico y derivados de los mismos, y

20 a2) al menos un diácido saturado seleccionado del grupo que consiste en ácido, dianhídrido, anhídrido dicarboxílico y derivados de los mismos,

con una relación molar $a1/a2$ que varía de 0,25/1 a 5/1, preferentemente de 0,5/1 a 4/1,

y,

25 b) un componente diol en exceso con respecto al componente a), teniendo dicho poliesterpolioli B11) un Mn que varía de 700 a 1.250.

B2) de 0,01 a 1,1 partes de agua, preferentemente de 0,05 a 1, que actúa como el componente generador (expansor) de espuma, mediante reacción con dicho poliisocianato polifuncional,

B3) opcionalmente, al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo en una cantidad correspondiente hasta el 35 %, preferentemente hasta el 25 % en peso, con respecto a los monómeros insaturados B12 + B3

30 B4) al menos un catalizador de la reacción isocianato/hidroxilo,

B5) al menos un acelerador para la descomposición del iniciador por radicales libres,

B6) al menos un estabilizador de espuma,

B7) opcionalmente, cargas y/u otros aditivos,

35 estando dicha composición exenta de aminas primarias o secundarias y de polioles con un pm inferior a 200 o de otros alargadores de cadena de poliuretano y siendo la proporción en equivalentes de H₂O con respecto al total de hidroxilos reactivos inferior a 0,30.

40 Los poliisocianatos A1 según la invención pueden tener un funcionalidad de al menos 2 y más particularmente de 2 a 4. Pueden ser alifáticos o aromáticos o alicíclicos. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados para la presente invención incluyen 4,4'-difenilmetilendiisocianato (MDI), isoforondiisocianato, naftalendiisocianato, 4,4',4"-trifenilmetano-triisocianato, DESMODUR R[®], DESMODUR N[®], polimetileno-polifenilisocianato isocianurato triisocianatos, 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato y/o mezclas.

En general, la relación molar $a2/a1$ puede variar de 0,2/1 a 4/1, preferentemente de 0,25/1 - 2/1, que corresponde a $a2/a1$ que varía respectivamente de 0,25/1 a 5/1 y preferentemente de 0,5/1 a 4/1.

45 Más particularmente, en dicha resina de polioli b1, dicho poliesterpolioli insaturado B11 puede ser bien una mezcla de al menos dos poliesterpolioles insaturados diferentes o bien puede estar parcialmente reemplazado por al menos un

oligómero de éster vinílico (que posee hidroxilos secundarios residuales de la apertura de un ciclo epoxi durante la esterificación). Más particularmente, hasta el 30 % de dicho poliéster B11 (en equivalentes OH) podría estar reemplazado por dicho oligómero de éster vinílico.

5 Preferentemente, dicha mezcla de al menos dos poliesterpoliols insaturados diferentes comprende un primer poliesterpoliol con una relación a1/a2 que varía de 1,7/1 a 2,3/1 y un segundo con una relación molar correspondiente a1/a2 que varía de 0,9/1 a 1,4/1.

Dicho componente a1 puede ser anhídrido maleico o ácido fumárico mientras que dicho componente a2 puede ser anhídrido isoftálico y/o tereftálico.

10 En dicho poliesterpoliol B11, los grupos OH del componente b) están globalmente en exceso con respecto a los grupos carboxilo del componente a), de modo que el índice de OH final de dicho poliols B11 se encuentra en el intervalo de 80 a 170, preferentemente de 90 a 160 mg de KOH/g. El exceso global de OH en la síntesis de dicho poliols b11 puede ajustarse hasta el 30 %.

15 El componente de poliols b) comprende dioles tales como etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG), propilenglicol (PG), dipropilenglicol (DPG), bisfenol A hidrogenado (HBPA) neopentilglicol (NPG), 2-metil-propano-diol-1,3 (MPD), 2-butil-2-etil-propano-1,3-diol (BEPD) y sus mezclas, polietilenglicoles (o polioxietilendiolos) y polipropilenglicoles (o polioxipropilendiolos) de pm entre 200 y 400.

20 Preferentemente, el componente de poliols b) es una mezcla de al menos dos dioles y más preferentemente dicha mezcla comprende al menos un diol ramificado, tal como neopentilglicol (NPG), 2-metil-propano-diol-1,3 (MPD) o 2-butil-2-etil-propano-diol-1,3 (BEPD) aparte de un glicol lineal tal como etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG) o trietilenglicol (TEG).

Los monómeros B12 pueden tener al menos una insaturación etilénica, más particularmente de 1 a 2 por molécula. Como ejemplos de monómeros adecuados, podemos mencionar: estireno y/o derivados tales como viniltoluenos (o, m, p-metilestireno), divinilbenceno, ftalato de dialilo, ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de metilo, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol.

25 Adicionalmente a comonómeros B12, pueden añadirse monómeros hidroxilados a la formulación tal como se definen según el componente B3, que son ésteres metacrílicos hidroxilados, más particularmente (met)acrilatos de alquilo y pueden usarse para ajustar bien el peso molecular equivalente por insaturación (aumento de B3 significa aumento de la insaturación o disminución del peso molecular equivalente por insaturación) o bien pueden usarse para ajustar la funcionalidad OH promedio del componente b) con en fin de respetar la relación Macosko-Miller, que predice condiciones de no gelificación (Macromolecules, vol. 9, 1976, páginas 199-211). Ejemplos adecuados de B3 son: (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A), (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A).

30

Preferentemente, la composición de poliéster-poliuretano de la presente invención tiene una relación en equivalentes de isocianatos del componente A1 con respecto al total de hidroxilos (incluida el OH reactivo del agua) de componente B que varía de 1,5/1 a 1,8/1. Preferentemente, al menos cada cadena de poliesterpoliol se une a una molécula de poliisocianato, mediante al menos dos enlaces uretano.

35

La proporción de equivalentes de H₂O (OH reactivo) con respecto al total de hidroxilos reactivos es inferior a 0,30 (o al 30 %). La selección específica de esta proporción permite ajustar la cantidad de CO₂ gaseoso, generado por la reacción entre agua (componente B2) y dicho poliisocianato A1. Esta reacción exotérmica genera una amina primaria que reacciona posteriormente con el poliisocianato para formar un enlace de urea y CO₂, que actúa como agente de expansión eficaz, siendo el agua el precursor del agente de expansión. Más preferentemente, esta relación de equivalente de agua debería variar de 0,15 a 0,25 (o del 15 al 25 %).

40

Según una realización de la presente invención, dicha composición comprende cargas B7) que pueden seleccionarse de cargas minerales y, más particularmente, de carbonato de calcio y/o trihidrato de óxido de aluminio. La relación en peso de estas cargas puede variar según la densidad deseada (menor densidad significa generalmente menor contenido de cargas minerales), pero también de las prestaciones mecánicas deseadas (mayores prestaciones con mayor contenido de cargas). En consecuencia, se debe encontrar un compromiso entre la densidad y las prestaciones mecánicas. El contenido en peso de cargas minerales B7 puede variar de 1 a 150 partes, preferentemente de 15 a 100 partes con respecto a 100 partes de resina de poliols B1.

45

Los catalizadores B4) son adecuados para promover la reacción de formación de uretano entre el componente de poliisocianato A1 y el componente de poliols B1 (más particularmente el poliesterpoliol B11). Pueden ser catalizadores basados en amina o en compuestos organometálicos. Catalizadores basados en amina adecuados son: pentametildietiltri-aminina, trimetilaminoetil-etanolamina, N-metilmorfolina, tetrametil-1,4-butanodiamina, N-metilpiperazina, dimetiletanolamina, dimetilaminoetoxietanol-dietiletanolamina, trietilamina. Son preferentes: catalizadores líquidos tales como dimetilaminoetoxietanol.

50

Catalizadores basados en compuestos organometálicos adecuados son: dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, di-2-etilhexanoato de dibutilestaño u octanoato estannoso. Son preferentes: los catalizadores líquidos

55

tales como DBTDL (dilaurato de dibutilestano).

Como aceleradores B5) de la descomposición del iniciador por radicales libres A2 adecuados pueden mencionarse: octanoato de cobalto, acetilacetato divalente o trivalente, naftenato u octanoato o acetilacetato de vanadio, o aminas aromáticas terciarias tales como dietil o dimetilaminilina, dimetil-p-toluidina. Son preferentes: dietil or dimetilaminilina, dimetil-p-toluidina. Los aceleradores B5) se usan en presencia de iniciadores de peróxido o hidroperóxido, que se descomponen mediante reducción usando el acelerador que actúa como reductor.

Como iniciadores de radicales libres A2) pueden usarse compuestos azoicos tales como AIBN y peróxidos o hidroperóxidos orgánicos tales como peroxibenzoato de terc-butilo (TBPB), peroctoato de terc-butilo (TBPO), peróxido de benzoilo (BPO), peróxido de metiletilcetona (MEKPO), hidroperóxido de cumeno (CHPO), peróxido de dicumilo (DCPO), peróxido acetoacético. Es preferente el BPO.

Como estabilizantes de espuma B6) pueden usarse tensioactivos basados en silicona (preferentemente) o tensioactivos no iónicos. Su contenido en peso en la composición puede variar del 0,05 % - 1 % p/p con respecto a la resina B1.

El segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un artículo espumado moldeado a partir de al menos una composición de la invención, siendo dicho procedimiento un moldeo de reacción por inyección en un molde cerrado.

Más particularmente, este procedimiento de reacción de moldeo por inyección puede comprender las etapas de:

i) inyección de los componentes A y B de dicha composición mixta a través de la cabeza de un mezclador dinámico con una presión de 0,15 a 4 MPa, antes de

ii) llenar parcialmente el molde con una presión de moldeo igual a la presión atmosférica o vacío parcial, y antes de

iii) espumar y llenar la totalidad del molde con una presión de espumado resultante de la reacción de dicha agua B2) con dicho poliisocianato A1), durante el curado (dicha mezcla espumante).

El tiempo de mezclado dinámico en dicho mezclador dinámico debe ser preferentemente superior a 10 s, más particularmente de al menos 15 s y de hasta 25 s. Preferentemente, la composición A y B se alimenta a una temperatura cercana a la temperatura del molde, que puede variar de 25 a 40 °C.

Otro procedimiento de preparación de un artículo espumado moldeado está también abarcado por la invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

i) colar la mezcla combinada de A y B, obtenida preferentemente mediante un mezclador dinámico, en un molde abierto y, subsiguientemente

ii) colocar la tapa de dicho molde en su sitio para dejar que se espume y se llene la totalidad del molde, con una presión de espumado resultante de la reacción de dicha agua B2) con dicho isocianato A1), durante el curado.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de la composición según la presente invención en la producción de artículos moldeados de peso ligero, más particularmente con una densidad que varía de 0,4 a 1,2 g/ml y preferentemente de 0,6 a 0,8 g/ml.

Son posibles diversos usos de estos artículos espumados moldeados, entre los cuales se encuentran artículos para fines de artículos sanitarios, tales como bandejas de ducha, tuberías de baños o lavabos.

Otros usos posibles de dichos artículos moldeados que se obtienen a partir de la composición según la presente invención son piezas moldeadas para materiales de edificación y/o construcción tales como piezas moldeadas de piedra artificial o de mármol artificial o de hormigón artificial. En este contexto, además de su peso ligero, que los hacen adecuados y más fáciles de manejar y de levantar por parte de trabajadores de la edificación y de la construcción (peso de las piezas dividido al menos entre dos), estos materiales también pueden tener un interés adicional en este sector (edificación y construcción) por su capacidad de aislamiento térmico y/o acústico.

Otras aplicaciones y usos de los artículos moldeados incluyen paneles de automóviles, más particularmente para vehículos comerciales y agrícolas o usos para aislamiento térmico o acústico.

Un material de espuma, más particularmente que tenga una densidad que varíe de 0,4 a 1,2 g/ml, preferentemente de 0,6 a 0,8 g/ml y que se obtenga a partir de una composición espumante tal como se ha definido según la presente invención es otro objeto abarcado por la presente invención.

El último objeto se refiere a artículos moldeados espumados que se obtienen a partir del moldeo de al menos una composición de moldeo tal como se define según la invención, en particular con una densidad de que varía de 0,4 a 1,2 g/ml, preferentemente de 0,6 a 0,8 g/ml.

Estos artículos moldeados espumados pueden ser para fines de artículos sanitarios tales como bandejas de ducha, tuberías de baños, lavabos o pueden ser piezas moldeadas de materiales de edificación o de construcción, tales como piedra artificial, mármol artificial u hormigón artificial.

5 Dichos artículos moldeados espumados también pueden comprender un acabado externo recubierto con gel (bandejas de ducha, tuberías de baños, lavabos, etc.). A este respecto, el recubrimiento con gel, que puede estar basado en un poliéster insaturado o en una composición de resina acrilada acrílica, se aplica primeramente sobre la superficie del molde (mediante pulverización o técnica con cepillo) y después, se cura parcialmente, antes del moldeo, espumado y curado de dicha composición espumante de la invención.

10 Como alternativa a la superficie de recubrimiento con gel, dichos artículos moldeados espumados pueden comprender un acabado de superficie compuesto por un acrílico o un polímero ABS, adhiriéndose la espuma moldeada a este polímero.

Ejemplos

Poliesterpoliol

15 Se cargaron los reactantes en un recipiente de reacción equipado con agitador, termopar, columna empaquetada, condensador y receptor. Este aparato se montó en un manta de calentamiento eléctrica y las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno inerte. Los reactantes se calentaron lentamente hasta que la mezcla pudo agitarse y se calentaron adicionalmente para alcanzar una temperatura en la cabeza de la columna de 100-102 °C. Se retiró el agua del sistema con una temperatura de reacción máxima de 215 °C hasta que se logró el índice de acidez requerido. La resina se enfrió a 120 °C, se inhibió con hidroquinona, después se añadió a estireno inhibido
20 suficientemente (naftoquinona) para lograr un 70 % de sólidos. En la Tabla 1 se detallan tres ejemplos de composiciones de poliesterpolioles insaturados.

La Tabla 2 proporciona ejemplos de los componentes de polioliol formulados derivados.

Tabla 1: Composición de resina de polioliol B1

	Poliol 1	Poliol 2	Poliol 3
Ácido fumárico (partes en moles)	0,67		
Anhídrido maleico		0,67	0,55
Ácido isoftálico	0,33	0,33	0,45
Etilenglicol	0,66	0,66	0,66
Neopentilglicol	0,66	0,66	0,66
Estireno % p/p en B1	30	30	30
Óxido de dibutilestaño (ppm)	500	500	500
Hidroquinona (ppm)	150	150	150
Naftoquinona (ppm)	75	75	75
Índice de acidez (en sólidos) en mg de KOH/g	3	5	5
Índice de hidroxilo (en sólidos) en mg de KOH/g	110	130	115

25

Tabla 2

<u>Componente B/ : composiciones formuladas</u>				
	BI	BII	BIII	BIV
Poliol 1 (B1)	50	25	25	25
Poliol 2 (B1)				25
Poliol 3 (B1)		25	25	
Carbonato de calcio (B7)	50	50	45	45
Dietilanilina (B5)	0,2	0,1	0,1	0,1
Pentametildietilentriamina (B4)			0,1	0,1
Trimetilaminoetiletanoamina (B4)				0,1
Dialurato de dibutilestaño (B4)	0,1	0,1		
Óxido de dibutilestaño (B4)			0,2	0,2
Agua (B2)	0,5	0,35	0,5	0,5
% de H ₂ O/OH _{tot} en B (relación en % en equivalentes)	29 %	22 %	28,5 %	27 %

Componente A

l) 5 partes de peróxido de benzolilo en polvo (A2) se agitaron en 95 partes de componente A1: MDI como Lupranat® M200R de BASF.

5 Este MDI tiene una funcionalidad NCO del 31 % p/p (peso molecular del NCO: 42), y está basado en oligómeros de alta funcionalidad (índice de NCO equivalente de 414 equivalentes mg de KOH/g).

l) 10 partes de peróxido de benzolilo (BPO) en polvo (A2) se agitaron en 90 partes de componente A1: MDI (Lupranat® M200R).

Formulaciones y propiedades

10 Los componentes A y B se ajustaron a 25 °C junto con la herramienta.

Los componentes se mezclaron en un dispensador Cowles (velocidad punta = 6 m/s) durante 30 s, después se dispensaron a una herramienta de ensayo de acero cerrada de un litro de cavidad de moldeo. La herramienta se aseguró y las piezas se desmoldearon después de 20 minutos. En la Tabla 3 se muestran la formulación y variantes del procedimiento.

15 El Ejemplo 6 se preparó como sigue:

Se mezclaron conjuntamente polioliol 1 (250 g) y polioliol 2 (250 g), ambos con un 70 % de sólidos, en un agitador de laboratorio. A esta mezcla se añadió dietilanolamina (1,0 g), dilaurato de dibutilestano (1,0 g) y agua (3,5 g). Después de 20 min de mezclado, se añadieron 500 g de carbonato de calcio (diámetro de tamaño de partícula promedio de 5 µm) y se continuó mezclando durante 30 min.

20 Este componente B se combinó con A1 a una proporción 80 : 20 (sistema iniciador BPO: peróxido de benzoilo como se ha definido anteriormente). Para las placas moldeadas, la carga de material se basó en que se lograra un 50 % de contrapresión basada en el aumento libre.

La densidad de aumento libre es la densidad de la espuma obtenida cuando la única resistencia presente es la presión atmosférica. Puede medirse de forma sencilla con recipientes de Arquímedes.

25 Otros ejemplos 7-14 se prepararon de un modo básico similar al ejemplo 6, con parámetros variables tal como se indica en la Tabla 3, tales como la inclusión de dietiltoluenodiamina (DETA), un contenido de agua aumentado, un índice de hidroxilo reducido de la base de polioliol, un índice de hidroxilo aumentado de la base de polioliol y una proporción reducida de isocianato con respecto al hidroxilo. Los polioliol de los ejemplos 7-12 se cargaron al 50 % con carbonato de calcio. Los ejemplos 13 y 14 son representativos de la divulgación del documento US 5.344.852, ejemplo 13 sin diamina y ejemplo 14 con una diamina y corresponden al 30 % de carbonato de calcio del componente B.

Tabla 3: Formulaciones y propiedades

Formulación	H ₂ O /OH tot %	NCO/ OH tot	Diamina y %	Base de índice de OH mg de KOH/g	Densidad de aumento libre g/ml	Densidad de moldeo g/ml	Resistencia a la flexión ISO 178	Módulo de flexión ISO 178	Resistencia al impacto
Ejemplo 6	22 %	1,74/1	Ninguna	120	0,38	0,60	40 MPa	2,0 GPa	5,5 N-m
Ejemplo 7 (comp.)	22 %	1,74/1	1 % de DETDA	120	0,36	0,88	23	1,5	3,2 N-m
Ejemplo 8 (comp.)	40 %	1,4/1	Ninguna	120	0,29	0,44	10	0,5	1,4 N-m
Ejemplo 9	26 %	2,0/1		90	0,52	0,80	38	2,0	5,5 N-m
Ejemplo 10	16 %	1,28/1		160	0,40	0,70	44	1,6	6,2 N-m
Ejemplo 12 (comp.)	40 %	1,4/1	1 % de DETDA	120	0,26	0,40	10	0,5	1,4 N-m
Ejemplo 13 (comp.)	38 %	1,2/1		167	0,18	0,34	9	0,8	2,3 N-m
Ejemplo 14 (comp.)	38 %	1,2/1	1 % de DETDA	167	0,22	0,40	12	0,8	2,3 N-m

Comentarios

35 Los inventores han observado que el aumento de la relación de equivalentes de agua con respecto al total de

hidroxilos sobre el 30 %, reduce la densidad de aumento libre, pero perjudica a las propiedades mecánicas.

La presencia de diamina cuando la relación H_2O/OH_{tot} es inferior al 30 % parece tener una influencia negativa. Parece que el tiempo de gelificación muy rápido de estas formulaciones altera el flujo en el molde.

- 5 Dentro de un intervalo de índice de hidroxilo de 90-160 mg de KOH/g de base de polioliol, se mantienen buenas propiedades mecánicas.

Variación en las condiciones de moldeo

Se combinaron 600 g de componentes A1 y B11 en las proporciones indicadas en la Tabla 3.

- 10 Los componentes se mezclaron en un dispensador Cowles (velocidad punta = 6 m/s), después se dispensaron a una herramienta de ensayo de material compuesto cerrada de un litro de cavidad de moldeo. La herramienta se aseguró y las piezas se desmoldearon después de 20 minutos. En la Tabla 4 se muestran la formulación y variantes del procedimiento.

Tabla 4: Variaciones en las condiciones de moldeo

	1	2	3	4	5
MDI A1/ (partes en peso)	15	20	15	15	15
Poliol BII * (partes en peso)	85	80	85	85	85
NCO / OH_{tot} (OH en B) (relación en equivalentes)	1,25	1,74	1,25	1,25	1,25
Temperatura del polioliol (°C)	30	30	30	25	30
Tiempo de mezclado (s)	20	20	20	30	10
Temperatura de la herramienta (°C)	35	35	20	37	35
Densidad de la pieza (g/ml)	0,7	0,65	0,7	0,8	Variable
Consistencia de la pieza	Completamente uniforme	Completamente uniforme	Deformada en la parte inferior	Brillo variable	Piel en la base Marcas de flujo
Resistencia a la flexión (MPa)	40	35	30	35	15
Módulo de flexión (GPa)	2,0	2,5	1,8	1,8	1,5
*BII corresponde a una mezcla de polioles 1 y 3 tal como se divulga en la Tabla 2					

- 15 Los resultados muestran al sensibilidad del procedimiento al tiempo del mezclado y la temperatura del componente/herramienta.

Ensayos de moldeo

El sistema de resina se dispensó mediante una máquina de inyección basada en bomba de desplazamiento con mezclador dinámico con componentes A1/BII en una relación 1/4 en volumen correspondiente a 15/85 p/p.

- 20 La mezcla se inyectó a una herramienta de material compuesto cerrada (cavidades de 6 litros), previamente al recubrimiento con gel con un recubrimiento con gel estándar (pulverización Polycor Iso) y se desmoldeó después de 20 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo de resina de poliesterpoliuretano reticulable y espumante que comprende:

- un componente A, que comprende:

A1) al menos un compuesto de isocianato polifuncional y

5 A2) al menos un iniciador de polimerización por radicales libres

- un componente B, que comprende en peso:

B1) 100 partes de al menos una resina de polioliol que comprende:

- B11) de 50 a 80 partes de al menos un poliesterpolioliol etilénicamente insaturado con un índice de hidroxilo que varía de 80 a 170

10 - B12) de 20 a 50 partes de al menos un monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable con la insaturación de dicho poliesterpolioliol insaturado,

siendo

dicho poliesterpolioliol B11) el producto de reacción de:

a) un componente ácido, que comprende:

15 a1) al menos un diácido etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido, dianhídrido, anhídrido dicarboxílico y derivados de los mismos, y

a2) al menos un diácido saturado seleccionado del grupo que consiste en ácido, dianhídrido, anhídrido dicarboxílico y derivados de los mismos,

20 variando el intervalo de relación molar a1/a2 de modo que el contenido de insaturación correspondiente en dicho poliesterpolioliol insaturado varíe de 0,25/1 a 5/1, preferentemente de 0,5/1 a 4/1

y,

b) un componente diol en exceso con respecto al componente a), teniendo dicho poliesterpolioliol B11) un Mn que varía de 700 a 1.250

25 B2) de 0,01 a 1,1 partes, preferentemente de 0,05 a 1 parte de agua, que actúa como el componente generador (expansor) de espuma,

B3) opcionalmente, al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo en una cantidad correspondiente hasta el 35 %, preferentemente hasta el 25 % en peso, con respecto a los monómeros insaturados B12 + B3

B4) al menos un catalizador de la reacción isocianato/hidroxilo,

B5) al menos un acelerador para la descomposición del iniciador por radicales libres,

30 B6) al menos un estabilizador de espuma,

B7) opcionalmente, cargas y/u otros aditivos,

estando

35 dicha composición exenta de aminas primarias o secundarias y de polioliol con un pm inferior a 200 o de otros alargadores de cadena de poliuretano y siendo la proporción en equivalentes de H₂O con respecto al total de hidroxilos reactivos inferior a 0,30.

2. Una composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en dicha resina de polioliol B1, dicho poliesterpolioliol insaturado B11 es bien una mezcla de al menos dos poliesterpolioliol insaturados diferentes o está parcialmente reemplazado por al menos un oligómero de éster vinílico.

40 3. Una composición según la reivindicación 2, **caracterizada porque** hasta el 30 % de dicho poliester B11 está reemplazado por dicho oligómero de éster vinílico.

4. Una composición según la reivindicación 2, **caracterizada porque** dicha mezcla de al menos dos poliesterpolioliol insaturados diferentes comprende un primer poliesterpolioliol con un relación a1/a2 que varía de 1,7/1 a 2,3/1 y un segundo con una relación molar correspondiente a1/a2 que varía de 0,9/1 a 1,4/1.

5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dicho componente a1 es anhídrido maleico o ácido fumárico y dicho componente a2 es ácido o anhídrido isoftálico y/o tereftálico.
6. Una composición de poliesterpoliuretano tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la relación en equivalentes de isocianatos A1 con respecto al total de hidroxilos del componente B (incluida el agua) es de 1,5/1 a 1,8/1.
7. Un procedimiento de preparación de un artículo espumado moldeado a partir de al menos una composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dicho procedimiento es un moldeo de reacción por inyección en un molde cerrado.
8. Un procedimiento tal como se ha definido según la reivindicación 7, **caracterizado porque** comprende las etapas de:
- i) inyección de los componentes A y B de dicha composición a través de la cabeza de un mezclador dinámico con una presión de 0,15 a 4 MPa, antes de
 - ii) llenar parcialmente el molde con una presión de moldeo igual a la presión atmosférica, y antes de
 - iii) espumar y llenar la totalidad del molde con una presión de espumado resultante de la reacción de dicha agua B2) con dicho poliisocianato A1), durante el curado.
9. Un procedimiento de preparación de un artículo espumado moldeado a partir de al menos una composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende las etapas de:
- i) colar la mezcla combinada de A y B, obtenida preferentemente mediante un mezclador dinámico, en un molde abierto y, subsiguientemente
 - ii) colocar la tapa de dicho molde en su sitio para dejar que se espume y se llene la totalidad del molde, con una presión de espumado resultante de la reacción de dicha agua B2) con dicho isocianato A1), durante el curado.
10. Uso de al menos una composición de moldeo tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la producción de artículos moldeados de peso ligero.
11. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dichos artículos moldeados son para fines de artículos sanitarios.
12. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dichos artículos moldeados son para materiales de edificación y/o construcción y paneles de automóviles.
13. Uso según la reivindicación 10 o 12, **caracterizado porque** es para aislamiento térmico o acústico.
14. Material de espuma, **caracterizado porque** resulta de una composición espumante tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o a partir de un procedimiento tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
15. Material de espuma según la reivindicación 14, **caracterizado porque** tiene una densidad que varía de 0,4 a 1,2 g/ml, preferentemente de 0,6 a 0,8 g/ml.
16. Artículos moldeados espumados **caracterizados porque** se obtienen a partir del moldeo de al menos una composición de moldeo tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o **porque** se pueden obtener mediante un procedimiento tal como se ha definido según las reivindicaciones 7 a 9.
17. Artículos moldeados espumados según la reivindicación 16, **caracterizados porque** tienen una densidad que varía de 0,4 a 1,2 g/ml, preferentemente de 0,6 a 0,8 g/ml.
18. Artículos moldeados espumados según la reivindicación 16 o 17, **caracterizados porque** son para fines de artículos sanitarios.
19. Artículos moldeados espumados según la reivindicación 16 o 17, **caracterizados porque** son piezas moldeadas de materiales de edificación y de construcción o paneles de automóviles.
20. Artículos moldeados espumados según la reivindicación 19, **caracterizados porque** dichos materiales de edificación o de construcción se seleccionan de entre piedra artificial, mármol artificial y hormigón artificial.