



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 917**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/72** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08K 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01916799 .8**

86 Fecha de presentación : **26.03.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1297045**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

54

Título: **Una matriz de resina compuesta de dos componentes químicamente termoendurecible para su uso en procedimientos de fabricación de materiales.**

30

Prioridad: **30.05.2000 CA 2310166**  
**26.06.2000 US 609008**

73

Titular/es: **Resin Systems Inc.**  
**Suite 400, 2421-37 Avenue NE**  
**Calgary, Alberta T2E 6Y7, CA**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.08.2007**

72

Inventor/es: **Ryckis-Kite, Gail y**  
**Slaback, David**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2007**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 277 917 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).

# ES 2 277 917 T3

## DESCRIPCIÓN

Una matriz de resina compuesta de dos componentes químicamente termoendurecible para su uso en procedimientos de fabricación de materiales compuestos.

### **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una resina compuesta de dos componentes químicamente termoendurecible para su uso en procedimientos de fabricación de materiales compuestos.

### **Antecedentes de la invención**

El contenido en estireno y disolvente de las resinas compuestas actualmente utilizadas contribuyen a una pérdida de tiempo en el lugar de trabajo como resultado de las precauciones que han de tomarse para la seguridad de los trabajadores debido a las emisiones que se desprenden durante el proceso de curado. Desde hace bastante tiempo se ha reconocido la necesidad de cambiar a una resina compuesta libre de compuestos orgánicos (VOC). Todas las resinas compuestas libres de VOC, tales como poliuretanos termoplásticos y resinas epoxi termoplásticas, o bien son demasiado costosas o bien no exhiben las propiedades necesarias para su uso en productos de consumo.

La US 5.614.575 describe una composición de poliuretano, cuyo componente poliólico es una mezcla de poliéteres polioliol amina, un poliéter hidroxiterminado libre de nitrógeno y un poliéter polioliol de sucrosa (véase columna 4, líneas 9-11). Si bien se indica que el componente poliólico también puede incluir un poliéster polioliol saturado, este documento no dice nada en cuanto a la cantidad y tipo de poliéster polioliol que podría estar presente en la composición.

La US 4.252.428 describe un producto intermedio formado a partir de un prepolímero polihidroxílico, un poliisocianato y material fibroso, y la EP-A-226176 describe un prepolímero intermedio preparado por condensación de un poliisocianato y un polioliol. Ninguno de estos dos documentos describe una resina compuesta del tipo que aquí se considera.

### **Resumen de la invención**

Lo que se requiere es una resina compuesta libre de VOC que sea menos costosa de producir y que presente todavía las propiedades físicas necesarias para utilizarse en procedimientos de fabricación de materiales compuestos para productos de consumo.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una resina compuesta de dos componentes químicamente termoendurecible que incluye un componente de poliisocianato libre de disolvente y un componente de polioliol libre de disolvente. El componente de poliisocianato libre de disolvente es un poliisocianato aromático, un poliisocianato alifático o una mezcla de ambos. El componente poliólico libre de disolvente es un poliéter polioliol, un poliéster polioliol o una mezcla de ambos. El componente de poliisocianato y el componente de polioliol se encuentran presentes en proporciones relativas de acuerdo con una relación de equivalentes de OH/NCO de 1:1 a 1:2. La invención se caracteriza porque el componente poliólico incluye:

no menos de 10% y no más de 40% en peso de un poliéster polioliol a base de dietilenglicol-anhídrido ftálico;

no menos de 60% y no más de 90% en peso de uno o más compuestos polihidroxílicos orgánicos que tienen un peso medio de 70-400 y una funcionalidad hidroxilo media de 2-6, siendo seleccionados los compuestos polihidroxílicos entre: polioxialquilenglicol hidroxilo-terminado e iniciado con una amina, polioliol ramificado con grupos éster y éter, glicerol propoxilado, polioxialquilenpolioliol; y

un agente humectante compatible.

Si bien el tipo y clase de fibra determinan el potencial de resistencia final de un producto, la resina de matriz determina el nivel real de propiedades conseguidas a través de un acoplamiento eficaz y de una eficiencia en la transferencia de carga. Entre estas propiedades se encuentran la resistencia a la flexión, resistencia al impacto, comportamiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, propiedades dieléctricas, inflamabilidad y conductividad térmica. La resina compuesta, tal como se ha descrito anteriormente, es una resina de base uretánica que elimina la liberación de compuestos orgánicos volátiles. Además, es capaz de proporcionar una variedad de propiedades físicas deseables. La formulación de la resina compuesta se puede ajustar para proporcionar características superiores de ignifugacidad. De manera similar, la formulación puede ser ajustada para proporcionar propiedades superiores de tenacidad, resistencia al impacto, resistencia a la intemperie y resistencia química. En particular, la formulación presenta una capacidad única de alargamiento, resistencia al impacto y flexibilidad. Esto permite que los productos compuestos producidos a partir de la resina compuesta pueden recibir tornillos y otros medios de sujeción rotativos, mientras que los productos producidos a partir de las resinas compuestas ahora existentes son comparativamente frágiles y tienden a resquebrajarse cuando reciben un medio de sujeción rotativo.

La selección de componentes de poliisocianato particulares y componentes poliólicos particulares viene establecida por las propiedades físicas que se intentan conseguir en la resina compuesta y por factores económicos. Un

## ES 2 277 917 T3

poliisocianato alifático tiene una superior resistencia a los productos químicos y rayos ultravioletas. Por tanto, es recomendable utilizar el poliisocianato alifático en lugar del poliisocianato aromático, en el caso de que se desee la mejor resina compuesta posible. Sin embargo, el poliisocianato alifático es mucho más costoso que el poliisocianato aromático. Con el fin de obtener un equilibrio entre las propiedades físicas y el coste es preferible, por tanto, que el componente de poliisocianato consista en una mezcla de al menos 15% en peso de un poliisocianato alifático, siendo el resto un poliisocianato aromático. Como es lógico, la resina compuesta puede utilizar exclusivamente el poliisocianato aromático cuando la resistencia a los productos químicos y rayos ultravioletas no constituye una preocupación. En el componente de polioliol, es preferible mezclar un poliéter polioliol con un poliéster polioliol con el fin de obtener las mejores propiedades físicas. El poliéter polioliol presenta la flexibilidad deseada, pero tiene una baja temperatura de transición vítrea y pobre resistencia a los productos químicos. Por tanto, es preferible que un componente poliólico incluya al menos 10% en peso de un poliéster polioliol, siendo el resto un poliéter polioliol. Como es lógico, el poliéter polioliol se puede utilizar de forma exclusiva cuando se desee una flexibilidad máxima y ni la temperatura de transición vítrea ni la resistencia a los productos químicos sean de interés. Similarmente, el poliéster polioliol se puede emplear de forma exclusiva cuando no se requiera flexibilidad.

A la hora de seleccionar un poliisocianato aromático, se han obtenido resultados beneficiosos con metilen-di-p-fenilenisocianato. Se ha comprobado que el metilen-di-p-fenilenisocianato presenta buena reactividad y la cantidad de metilen-di-p-fenilenisocianato en la resina compuesta se puede emplear para ajustar los tiempos de curado. Sin embargo, el metilen-di-p-fenilenisocianato tiende a ser de una viscosidad relativamente alta y es un sólido en su estado químico puro. Por tanto, es preferible que el poliisocianato aromático incluya polimetilendipolifenilisocianato. Se ha comprobado que el polimetilendipolifenilisocianato aporta más reactividad y rigidez en la resina compuesta. Es preferible que el poliisocianato alifático incluya polímero de isoforondiisocianato, polímero de hexametilendiisocianato o una mezcla de ambos. El polímero de hexametilendiisocianato presenta superiores resistencias a los productos químicos y a los rayos ultravioletas. Por tanto, es recomendable utilizar el polímero de hexametilendiisocianato con ausencia del polímero de isoforondiisocianato, en el caso de que se desee la mejor resina compuesta posible. Sin embargo, el hexametilendiisocianato es mucho más costoso que el polímero de isoforondiisocianato. Con el fin de obtener un equilibrio entre las propiedades físicas y el coste, es preferible por tanto que el poliisocianato alifático sea una mezcla de al menos 15% en peso de polímero de hexametilendiisocianato, siendo el resto polímero de isoforondiisocianato. A la hora de seleccionar un poliéster polioliol, se han conseguido resultados beneficiosos con un dietilenglicol-anhídrido ftálico. Se ha comprobado que el dietilenglicol-anhídrido ftálico tiene una temperatura de transición vítrea relativamente alta, una elevada reactividad, un bajo coste y una buena resistencia a los productos químicos. Cuando se selecciona un poliéter polioliol, la selección deberá efectuarse en base a si se considera más importante el tiempo de curado o la temperatura de transición vítrea. Se han obtenido resultados beneficiosos a través del control de los tiempos de curado mediante el uso de los siguientes poliéter polioles, dispuestos en orden del tiempo de curado desde el más rápido al más lento: polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina. Los mismos poliéter polioles tienen un orden de clasificación diferente donde se disponen en relación a la temperatura de transición vítrea desde la más alta a la más baja: glicerol propoxilado, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpoliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina. Podrá apreciarse que es necesario un agente humectante compatible. Se han conseguido resultados beneficiosos a través del uso de un polímero de óxido de etileno como agente humectante.

En la mayoría de las aplicaciones, si no en todas, se proporciona un refuerzo con fibra. Sin que ello suponga una limitación del alcance de las posibles aplicaciones, dichas aplicaciones incluyen: pultrusión, moldeo por inyección de resinas, moldeo por transferencia de resinas y aplicaciones del conformado por deposición manual. Existe una variedad de fibras que son adecuadas para utilizarse como refuerzo fibroso, incluyendo: vidrio, carbón, fibra de vidrio, aramid, poliéster, nylon, polietileno, material cerámico, boro, metales y fibras naturales.

En algunas aplicaciones, las propiedades ignífugas son requeridas o bien consideradas como deseables. Se pueden obtener resultados incluso más beneficiosos cuando se incorpora un aditivo ignífugo en la resina compuesta. Existe un número de aditivos ignífugos adecuados, incluyendo: fosfato diamónico, alúmina trihidratada, óxido de antimonio, óxido de antimonio-silicio, borato de zinc, metaborato de bario, compuestos de fosfatos, molibdatos extendidos, sulfato cálcico y deshidratos.

En muchas aplicaciones, se requieren propiedades de resistencia a los productos químicos o bien se consideran como deseables. En tales aplicaciones, se elige un poliisocianato alifático que presente propiedades de resistencia a los productos químicos. El poliisocianato alifático particular seleccionado dependerá del producto químico al cual debe ser resistente la resina compuesta. Algunos poliisocianatos alifáticos que tienen propiedades de resistencia a los productos químicos incluyen: polímero de isoforondiisocianato, polímero de hexametilendiisocianato y 4,4'-metilendis(ciclohexil)isocianato).

Más adelante se ofrecerá información adicional sobre las formulaciones para la resina compuesta.

### Descripción detallada de la modalidad preferida

Se puede producir una resina compuesta, libre de VOC, de dos componentes, químicamente termoendurecible, que es menos costosa y presenta todavía las propiedades físicas necesarias para utilizarse en una variedad de procesos de fabricación de materiales compuestos comerciales, empleando un componente de poliisocianato libre de disolvente y un componente de polioliol libre de disolvente. El componente de poliisocianato libre de disolvente es un poliisocianato

## ES 2 277 917 T3

aromático, un poliisocianato alifático o una mezcla de los mismos. El componente de polioliol libre de disolvente es un poliéter polioliol, un poliéster polioliol o una mezcla de los mismos. El componente de poliisocianato y el componente de polioliol están presentes en proporciones relativas de acuerdo con una relación de equivalentes de OH/NCO de 1:1 a 1:2.

5 Además de eliminar cualesquiera componentes peligrosos del sistema de resina, la resina compuesta aquí descrita es lo suficientemente versátil para proporcionar una variedad de propiedades físicas. Mediante la selección adecuada del tipo y cantidad de compuestos polihidroxílicos, la viscosidad de la mezcla ligante de dos componentes así como las propiedades físicas, las propiedades mecánicas en particular de la composición resultante, se pueden ajustar a las necesidades de una aplicación particular de ese producto o a las necesidades del proceso de fabricación de materiales compuestos. El sistema de resina compuesta aquí descrito es capaz de proporcionar cualquier variedad o combinación deseada de las siguientes propiedades:

Flexibilidad

15 Resistencia

Coste efectivo

20 Capacidad de moldeo por calor después del curado

Tiempo de empleo útil de 5 minutos a 3 horas

Tiempo de trabajo de 5 minutos a 3 horas

25 Olor mínimo

Resistencia a la intemperie

Resistencia al agua

30 La transición de líquido a sólido es moderada permitiendo ello el reconformado, según se desee, a través del calor de control.

35 Las propiedades físicas pueden ser ajustadas para superar a las de los sistemas de resinas acrílica, poliéster, silicona, epoxi y metacrilato de metilo.

Se describirán ahora varias formulaciones preferidas de la resina compuesta de dos componentes químicamente termoendurecible. Una resina compuesta de uso general y universal, producida de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, incluye un componente de poliisocianato libre de disolvente que es una mezcla de al menos 15% en peso de un poliisocianato alifático siendo el resto un poliisocianato aromático. El poliisocianato alifático puro será más eficaz que una mezcla, debido a su superior resistencia a los productos químicos y rayos ultravioleta. Sin embargo, con el fin de mantener bajo el coste de la resina compuesta, se emplea un poliisocianato aromático, añadiéndose suficiente poliisocianato alifático para proporcionar el grado necesario de resistencia a los productos químicos y rayos ultravioletas necesaria para la aplicación proyectada. Si bien el poliisocianato aromático puro proporciona un comportamiento satisfactorio en aplicaciones en donde la resistencia a los productos químicos y a los rayos ultravioleta no constituye una preocupación, una formulación de uso general o universal deberá tener al menos 15% de poliisocianato alifático.

El poliisocianato aromático incluye no menos de 30% y no más de 60% en peso de metilen-di-p-fenilenisocianato, no menos de 30% y no más de 50% en peso de polimetilendipolifenilisocianato, estando constituido el resto por metilenisocianato benceno. No es deseable incluir menos de 30% de metilen-di-p-fenilenisocianato debido a pérdida de reactividad. No es deseable incluir más de 60% de metilen-di-p-fenilenisocianato en una resina compuesta de uso universal ya que ello hará que el componente de isocianato sea demasiado viscoso e im procesable según las actuales tecnologías de fabricación; aunque pueden existir ciertas aplicaciones para las cuales puede resultar muy adecuada una resina compuesta más viscosa. El polimetilendipolifenilisocianato se añade con el fin de rebajar la viscosidad. Para que aporte un efecto beneficioso sobre la viscosidad, debe añadirse al menos 30% en peso de polimetilendipolifenilisocianato. Se considera indeseable superar el 50% de polimetilendipolifenilisocianato en una resina compuesta de uso universal ya que la resina se hará muy blanda y será lenta de curar; aunque pueden existir algunas aplicaciones en las cuales puede ser muy adecuada una resina compuesta más maleable. El metilenisocianatobenceno no es un ingrediente necesario. En la actualidad, no es posible obtener metilen-di-p-fenilenisocianato sin que también esté presente metilenisocianatobenceno.

El poliisocianato alifático es una mezcla de al menos 30% en peso de polímero de hexametilendiisocianato, estando constituido el resto por polímero de isoforondiisocianato. El polímero de hexametilendiisocianato puro será más eficaz que una mezcla, debido a su superior resistencia a los productos químicos y rayos ultravioletas. Sin embargo, con el fin de que el coste de la resina compuesta se mantenga bajo, se emplea polímero de isoforondiisocianato con una adición suficiente de polímero de hexametilendiisocianato para proporcionar el grado necesario de resistencia a los productos químicos y rayos ultravioletas requerida para la aplicación proyectada. Si bien el polímero de isoforondiisocianato

## ES 2 277 917 T3

puro proporciona el comportamiento necesario en aplicaciones en donde la resistencia a los productos químicos y rayos ultravioletas no constituye un problema, la formulación de uso general o universal deberá contener al menos 15% de polímero de hexametildiisocianato.

5 El componente de polioliol libre de disolvente es una mezcla de no menos de 10% y no más de 40% en peso de un poliéster polioliol basado en dietilenglicol-anhídrido ftálico, siendo el resto un poliéter polioliol consistente en no menos de 60% y no más de 90% en peso de uno o más compuestos polihidroxílicos orgánicos que tienen un peso medio de 70-400 y una funcionalidad hidroxilo media de 2-6. El poliéter polioliol tiene la flexibilidad deseada, pero presenta una  
10 baja temperatura de transición vítrea y una pobre resistencia a los productos químicos. El poliéster polioliol tiene una temperatura de transición vítrea más alta y una mayor resistencia a los productos químicos, pero carece de flexibilidad. Se podría utilizar poliéter polioliol puro cuando la temperatura de transición vítrea y la resistencia a los productos químicos no constituyen un problema. De manera similar, se podría utilizar poliéster polioliol puro cuando la flexibilidad no es una necesidad en una resina de uso general o universal, siendo preferible que el poliéter polioliol esté mezclado con el poliéster polioliol con el fin de obtener flexibilidad con una mayor temperatura de transición vítrea y una mayor  
15 resistencia a los productos químicos. Debe añadirse al menos 10% del poliéster polioliol para obtener un efecto beneficioso sobre la temperatura de transición vítrea y resistencia a los productos químicos. Se considera indeseable superar el 40% de poliéster polioliol en una resina de uso general o universal, ya que esta llegaría a ser demasiado rígida. El intervalo seleccionado entre 10% y 40% dependerá de la temperatura de transición vítrea particular o del grado de resistencia a los productos químicos que se desee. A la hora de seleccionar un poliéter polioliol, la selección realizada presenta un efecto sobre el tiempo de curado y también sobre la temperatura de transición vítrea. Se han logrado resultados beneficiosos a través del uso de los siguientes poliéter polioles, dispuestos en orden del tiempo de curado desde el más rápido hasta el más lento: polioxialquilenglicol, glicerol propoxilado, polioliol ramificado con grupos éster y éter, y polioxialquilenglicol polioliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina. Los mismos poliéter polioles tienen un orden de clasificación diferente cuando se disponen en relación a la temperatura de transición vítrea desde  
25 la más alta a la más baja: glicerol propoxilado, polioxialquilenpolioliol terminado en hidroxilo e iniciado con una amina, polioxialquilenpolioliol y polioliol ramificado con grupos éster y éter.

Podrá ser apreciado que es necesario un agente humectante compatible. Se han logrado resultados beneficiosos a través del uso de un polímero de óxido de etileno como agente humectante.

30 El componente de poliisocianato y el componente de polioliol anteriormente descritos se mezclan en proporciones relativas de acuerdo con una relación de equivalentes de OH/NCO de 1:1 a 1:2.

35 En aplicaciones tales como pultrusión, moldeo por inyección de resinas, moldeo por transferencia de resinas y aplicaciones de conformado por deposición manual, es conveniente añadir un refuerzo fibroso. Existen varias fibras de diferentes tipos que se pueden añadir a la resina compuesta como refuerzo fibroso, algunas de las cuales son: vidrio, carbón, fibra de vidrio, aramid, poliéster, nylon, polietileno, material cerámico, boro, metal y fibras naturales.

40 En aplicaciones en donde son convenientes propiedades ignífugas, se puede añadir un aditivo ignífugo. Aditivos ignífugos adecuados incluyen: fosfato diamónico, alúmina trihidratada, trióxido de antimonio, óxido de antimonio-silicio, borato de zinc, metaborato de bario, compuestos de fosfatos, molibdatos extendidos, sulfato cálcico y deshidratos.

45 En las aplicaciones en donde la resistencia a los productos químicos es de interés, el componente de poliisocianato es preferentemente un poliisocianato alifático con propiedades de resistencia a los productos químicos. Se pueden obtener resultados beneficiosos a través del uso de polímero de isoforondiisocianato, polímero de hexametildiisocianato, 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) o una mezcla de los mismos. La selección deberá ser realizada en base a los tipos de productos químicos a los cuales se requiere una resistencia. De los tres, el polímero de hexametildiisocianato tiene la mejor resistencia a disolventes aromáticos. El 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) tiene la mejor resistencia a disolventes alifáticos. El isoforondiisocianato tiene un grado razonable de resistencia tanto a los disolventes aromáticos como a los alifáticos. La mejor resistencia a los productos químicos se obtendría a través del uso de hexametildiisocianato puro. Sin embargo, el hexametildiisocianato es costoso. El 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) es el más barato, pero presenta la resistencia más pobre a disolventes aromáticos. Por tanto, es preferible una mezcla para un producto comercial con más aplicaciones de uso general o universal. Las proporciones de la mezcla dependerán de una combinación de propiedades deseadas requeridas además de la resistencia a los productos químicos. Por ejemplo, el hexametildiisocianato es el más capaz de resistir el amarillamiento cuando se expone a rayos ultravioletas. La flexibilidad deseada es otro factor y el hexametildiisocianato es más flexible que el 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) el cual, a su vez, es más flexible que el isoforondiisocianato. En una formulación resistente a los productos químicos es preferible que el componente de polioliol libre de disolvente sea un poliéster polioliol debido a su superior  
60 resistencia a los productos químicos. Con preferencia, una mezcla de compuestos de poliéster polioliol orgánicos terminados en hidroxilo que tienen un peso equivalente medio de 400-1.000 empleados con un agente humectante compatible.

65 Las propiedades de la resina compuesta hacen que la misma sea particularmente adecuada para productos prostéticos y ortóticos. Dichas propiedades incluyen la ausencia de disolventes orgánicos volátiles, flexibilidad, resistencia, capacidad de moldeo por calor después del curado, tiempo de trabajo ajustable desde 5 minutos a 3 horas, olor mínimo y una transición moderada desde líquido a sólido lo cual permite el reconformado, según se desee, a través del calor de control. Una propiedad única particular es la capacidad de la resina compuesta para aceptar medios de sujeción rotativos.

## ES 2 277 917 T3

Las propiedades de procesado para pultrusión de la matriz de resina en comparación con otras resinas son como sigue:

### *Comparación de sistemas de resinas para pultrusión*

<u>Sistema</u>	<u>Poliéster</u>	<u>Ester vinílico</u>	<u>Epoxi</u>	<u>Poliuretano termoendurecible</u>
Tipo de resina	Ortoftálico isoftálico de bajo perfil de halogenación	Epoxi novolaca, ésteres de metacrilato o resinas de bisfenolepoxi	Epiclorhidrina/bisfenol-A	Poliuretano
Tipo de iniciador usado	Peróxido orgánico	Peróxido orgánico	Aminas (preferidos, anhídridos de ácido)	Poliisocianato y resina polihidroxílica
Características de polimerización	Se presenta gelación antes de la exotermia	Se presenta gelación antes de la exotermia	Se presenta exotermia antes de la gelación	Se presenta exotermia antes de la gelación
Contracción de volumen	7-9%	7-9%	1-4%	0-2%
Adhesión interfacial	Baja	Media	Alta	Alta
Velocidad lineal relativa	Normal	Más lenta	Muy lenta	Normal a elevada (dependiendo del perfil usado)
Dificultad relativa en la pultrusión	Nominal	Más difícil	Muy difícil	Normal
Temperatura del molde	220-300° F	260-320° F	400° F	300-400° F
Post-tratamiento	Ninguno	Ninguno	Post-curado	Ninguno
Coste económico	Bajo	Moderado (1,5 x poliéster)	Costoso (2 x poliéster)	Moderado (1,5 x poliéster)

Una formulación de la resina compuesta que ha resultado ser útil en aplicaciones prostéticas incluye un componente de poliisocianato libre de disolvente de un poliisocianato aromático, un poliisocianato alifático o una mezcla de ambos, como anteriormente se ha descrito. También incluye un componente de poliol libre de disolvente que es una mezcla de al menos 10% de un poliéster poliol estando constituido el resto por un poliéter poliol. El componente de poliol incluye no menos de 5% y no más de 20% de un aceite vegetal terminado en hidroxilo. La adición del aceite vegetal contribuye a la flexibilidad de la resina compuesta, a la capacidad para ajustar el tiempo de curado y a la capacidad para el reconformado, según se desee, a través del calor de control. Si está presente menos de 5% de aceite vegetal, no existe diferencia importante alguna en la resina compuesta. Cuando está presente más de 20%, la resina compuesta llega a ser demasiado blanda. Como se ha descrito anteriormente, el componente de poliisocianato y el componente de poliol se encuentran en proporciones relativas de acuerdo con una relación de equivalentes de OH/NCO de 1:1 a 1:2.

Otra formulación de la resina compuesta que ha resultado ser útil para usos prostéticos incluye un componente de poliisocianato libre de disolvente de un poliisocianato aromático, un poliisocianato alifático o una mezcla de los mismos, como anteriormente se ha descrito. El componente de poliol libre de disolvente es una mezcla de al menos 10% de un poliéster poliol estando constituido el resto por un poliéter poliol. Mezclado con y formando parte del componente de poliol está presente no menos de 5% y no más de 20% en peso de una resina epoxi de bisfenol A. La adición de la resina epoxi es un enfoque alternativo para controlar la resistencia al impacto y la tenacidad de la resina compuesta, la capacidad para ajustar el tiempo de curado y la capacidad para el reconformado, según se desee, a través del calor de control. Si está presente menos de 5% de resina epoxi, no existe diferencia notable alguna en la resina compuesta. Cuando está presente más de 20%, la resina compuesta llega a ser demasiado rígida. Como se ha descrito anteriormente, el componente de poliisocianato y el componente de poliol se encuentran en proporciones relativas de acuerdo con una relación de equivalentes de OH/NCO de 1:1 a 1:2.

Se puede emplear la resina compuesta anteriormente descrita para acentuar la humectación de la fibra, creando una unión fuerte, significativamente más que solo una unión superficial, sino más bien una unión completa a través de toda la matriz de vidrio. La resina compuesta ha resultado presentar una baja absorción de humedad, una alta resistencia al impacto, una excelente resistencia a la intemperie, una excelente resistencia a los productos químicos y una baja densidad.

## ES 2 277 917 T3

La reactividad del sistema de resina se puede aumentar mediante el uso de calor y presión tal como surgen en algunos procedimientos de fabricación de materiales compuestos. Esto realzará la resistencia de los productos acabados, proporcionando también, en el sistema de resina, una influencia externa suficiente para acentuar y crear velocidades de curado aceptables.

La matriz de resina consiste en un sistema de dos componentes. El componente de poliálcool preferido es una mezcla de poliéster y poliéter polioles. El segundo componente es un poliisocianato. El sistema no contiene disolventes orgánicos volátiles. El perfil y el tiempo de curado vienen ambos afectados por la temperatura. El producto desarrolla exotermia a  $\sim 104^{\circ}\text{C}$  ( $220^{\circ}\text{F}$ ) en cuyo punto el producto polimeriza rápidamente.

La matriz de resina se produce a partir de polímeros en donde se forman enlaces moleculares tri-dimensionales por todo el polímero en bruto. En este tipo de polímero, un gran grado de importancia recae sobre la funcionalidad de las unidades monómeras y sobre el grado en el cual tiene lugar la reticulación de la matriz de resina. La funcionalidad de las mitades monómeras define las características microestructurales de la red polimérica. La densidad de reticulación, que es dependiente de la funcionalidad de los monómeros, define finalmente las propiedades viscoelásticas y mecánicas del producto acabado.

Las características físicas del material dependen de la densidad de reticulación del polímero, es decir, del estado de curado de la matriz polimérica. El estado de curado se refiere al grado en el cual ha avanzado la reticulación por toda la red polimérica. La densidad de reticulación y el grado estequiométrico de reacción son dos de los parámetros que caracterizan al estado de curado.

Durante el curado, se presenta un incremento en el peso molecular medio del polímero. Las redes reticuladas formadas crecen en tres dimensiones. La funcionalidad de los monómeros determina si la reticulación química puede tener lugar o no en la reacción de polimerización. La funcionalidad de los monómeros se refiere al número de enlaces moleculares que puede realizar un monómero con otras moléculas. Los monómeros con una funcionalidad mayor de dos presentan puntos reactivos adicionales después de tener lugar la polimerización lineal. Cuando estos sitios están alineados, los mismos pueden formar reticulaciones entre las cadenas poliméricas. Algunos monómeros tienen una mayor funcionalidad que otros. Esto tiene un efecto importante sobre la densidad de reticulación potencial que puede presentar un sistema polimérico. Un monómero con una funcionalidad de tres solo puede formar la mitad como mucho de reticulaciones en su red en comparación con un polímero con una funcionalidad de monómero de cuatro. Una densidad de reticulación más elevada significa una mayor estabilidad dimensional, una alta resistencia mecánica, así como una temperatura de transición vítrea más elevada. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual reblandece el polímero.

El tamaño de la unidad monómera juega un papel en la densidad de reticulación de un sistema polimérico. Si una unidad monómera tiene cadenas poliméricas largas entre grupos funcionales, el producto final se encuentra mucho más limitado en términos de la densidad de reticulación final. Una propiedad derivada de la estructura química de los monómeros que afecta a la temperatura de transición vítrea final de un polímero es el peso molecular entre las reticulaciones. En general, un mayor peso molecular entre las reticulaciones conduce a una temperatura de transición vítrea más baja debido a la mayor flexibilidad en las cadenas poliméricas individuales.

El tiempo de curado puede ser acortado según se requiera mediante el uso de resinas de bajo peso molecular con alta funcionalidad o prolongadas mediante el uso de resinas de alto peso molecular, extendedores de cadena o glicoles.

Los componentes individuales se eligen preferentemente de manera que las mezclas ligantes obtenidas mezclando los componentes individuales tengan un intervalo de viscosidad de 400-20.000 cps y un perfil que oscila entre 5 minutos y 3 horas.

Además de los ligantes de dos componentes, la composición de resina según la invención puede contener los aditivos conocidos usados en la tecnología de los poliuretanos, tales como cargas, pigmentos, plastificantes, catalizadores de curado, estabilizantes UV, antioxidantes, microbicidas, algicidas, deshidratantes, agentes tixotrópicos, agentes humectantes, modificadores del flujo, agentes para matar el brillo, desaireadores y extendedores. Los aditivos se eligen en base a las necesidades de la aplicación particular y en base a su compatibilidad con los componentes individuales. Las cargas adecuadas para composiciones de revestimiento de poliuretano de dos componentes son ya conocidas y preferentemente son cargas en partículas, esféricas o de tipo lámina que tienen un bajo contenido en humedad. Ejemplos representativos típicos de dichas cargas son carbonato cálcico, cuarzo en polvo, caolín, sílices, cretas molidas o precipitadas, talco, silicato de alúmina (arcilla), trihidrato de alúmina, wollastonita, dióxido de titanio, fosfato diamónico, etc. Las cargas se pueden incorporar en la resina en cantidades de hasta 50% en peso de la formulación total. La limitación usual de volumen está basada en el desarrollo de una viscosidad utilizable que depende tanto del tamaño de partícula como de las características de la resina. Se han desarrollado agentes humectantes que ofrecen la incorporación de un mayor volumen de carga sin aumentar la viscosidad de la fórmula y que pueden ser dispersados previamente en la carga o añadidos en la forma que prefiera el formulador.

En este documento de patente, la expresión “que comprende” se emplea en su sentido no limitativo para indicar que quedan incluidos aquellos términos que siguen a la expresión, pero los términos que no se mencionan de manera

## ES 2 277 917 T3

específica no quedan excluidos. Una referencia a un elemento por el artículo indefinido “un/una” no excluye la posibilidad de que esté presente más de uno de tales elementos, salvo que el contexto requiera claramente que existe uno y solo uno de los elementos.

5       Será evidente para el experto en la materia que podrán llevarse a cabo modificaciones en la modalidad ilustrada sin desviarse por ello del espíritu y alcance de la invención tal y como queda definida en las reivindicaciones.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



## ES 2 277 917 T3

el componente de poliisocianato es una mezcla de al menos 15% en peso de un poliisocianato alifático siendo el resto un poliisocianato aromático; y

5 el componente de polioliol es una mezcla de al menos 10% en peso de poliéster polioliol siendo el resto un poliéter polioliol.

15. Una resina compuesta según la reivindicación 14, en donde el componente de polioliol incluye no menos de 5% y no más de 20% en peso de un aceite vegetal terminado en hidroxilo.

10 16. Una resina compuesta según la reivindicación 14, en donde, mezclada con y comprendiendo parte del componente de polioliol, está presente no menos de 5% y no más de 20% en peso de una resina epoxi de bisfenol A.

17. Una resina compuesta según la reivindicación 13, en donde:

15 dicho componente de polioliol es al menos un compuesto de poliéster polioliol orgánico terminado en hidroxilo que tiene un peso equivalente medio de 400-1.000; y

dicha resina compuesta comprende además un agente humectante compatible.

20 18. Una resina compuesta termoendurecible según la reivindicación 1, en donde dicho componente de polioliol es una mezcla de al menos 10% de un poliéster polioliol siendo el resto un diol polimérico, incluyendo la mezcla no menos de 5% y no más de 20% de un aceite vegetal terminado en hidroxilo.

25 19. Una resina compuesta según la reivindicación 1, en donde dicho componente de polioliol es una mezcla de al menos 10% de un poliéster polioliol siendo el resto un poliéter polioliol, estando mezclada con y formando parte del componente de polioliol una cantidad no menor de 5% y no mayor de 20% en peso de una resina epoxi de bisfenol A.

30

35

40

45

50

55

60

65