

# Bienvenid@s

# WEBINAR





**#WebinarsAEMAC**



**tecnal:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

## Nuevas formulaciones de PUR más sostenibles para componentes estructurales

Unidad Industria y Movilidad / Materiales y  
Procesos de Fabricación

Polimeros sostenibles y funcionales

*30 de septiembre 2022, Donostia-San Sebastian*



# Nuevas formulaciones de PUR más sostenibles para componentes estructurales



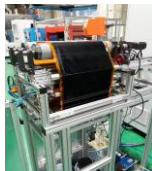
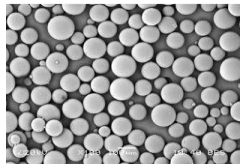
- **Introducción**
- **Reactividad**
- **Reactivos de origen renovable**
- **BIO-PUR para RTM / componentes estructurales**
- **BIO-PUR para infusión / componentes estructurales**
- **Fin de vida / circularidad**
- **Conclusiones**

# 1.

## INTRODUCCIÓN

# 1. INTRODUCCIÓN

## ■ Plataforma de polímeros sostenibles y funcionales



### Materiales Poliméricos Sostenibles:

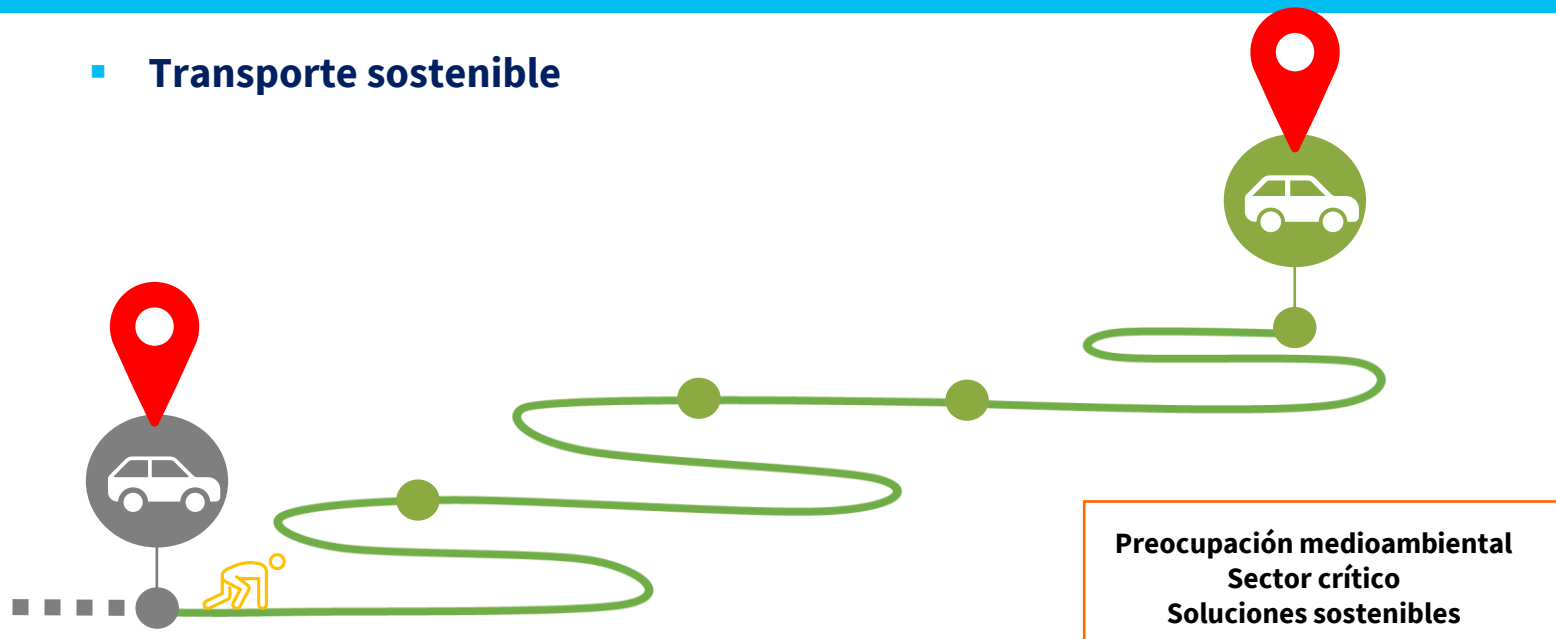
- Síntesis y modificación de sistemas poliméricos
- Termoplásticos (CAPROCAST, termoplásticos de altas prestaciones, soldadura termoplástica)
- Economía Circular (Valorización e identificación aplicaciones para material reciclado, monitorización de procesos)

### Desarrollo de Funcionalidades:

- Aditivación de sistemas poliméricos
- Desarrollo de semielaborados funcionales (Buckypapers, Velos, Cintas, mats)
- Hibridación e integración de funcionalidades

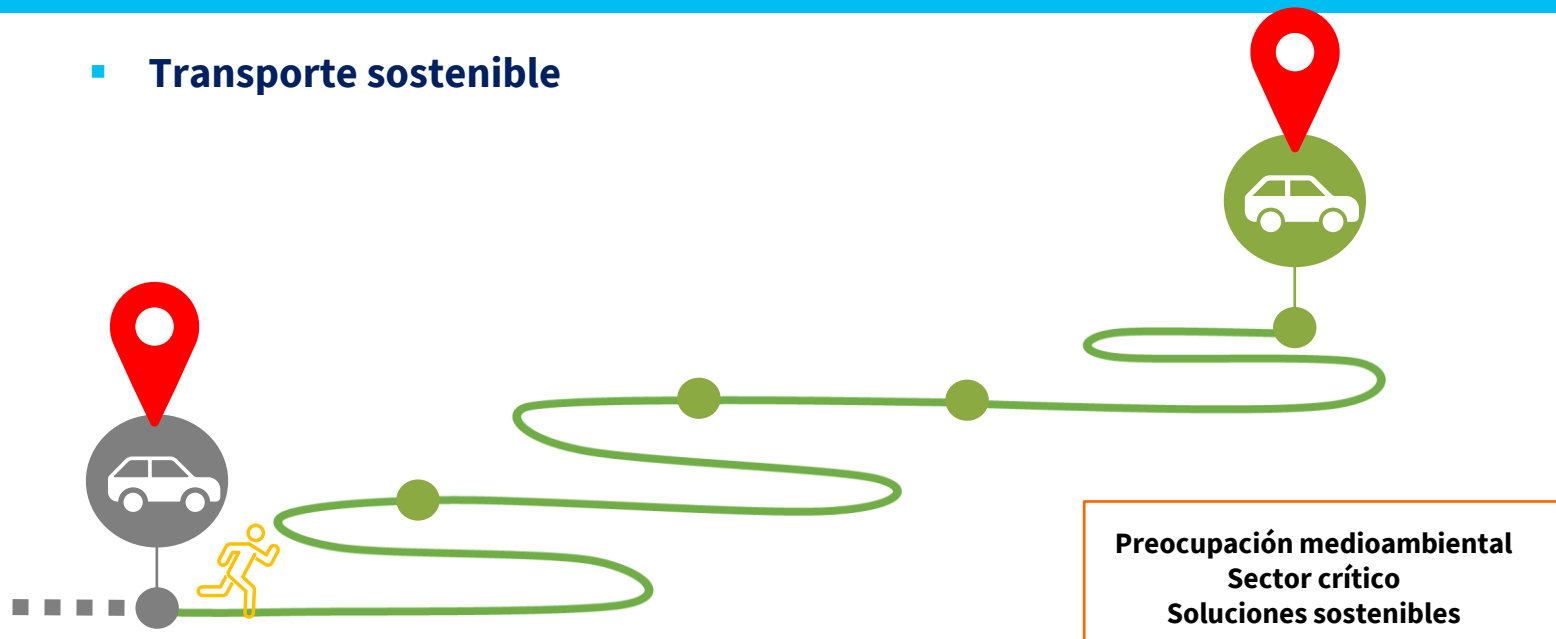
# 1. INTRODUCCIÓN

- **Transporte sostenible**



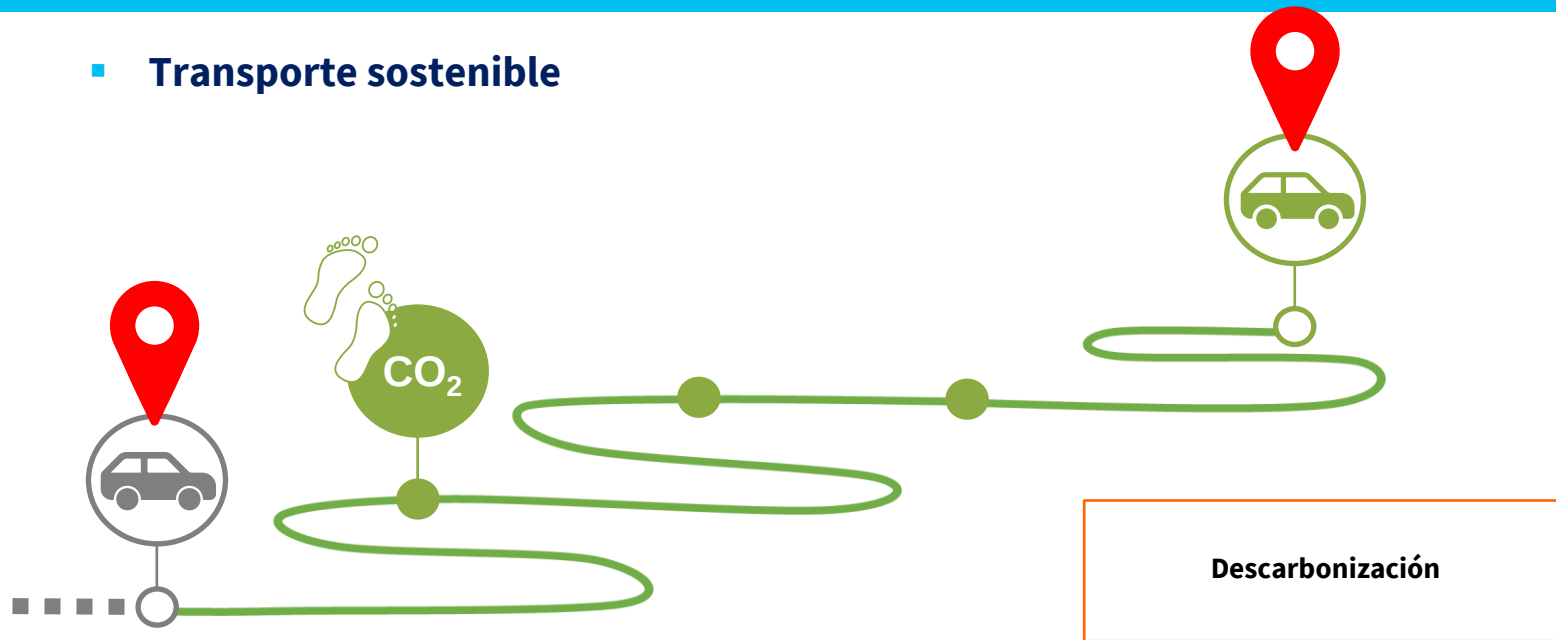
# 1. INTRODUCCIÓN

- **Transporte sostenible**



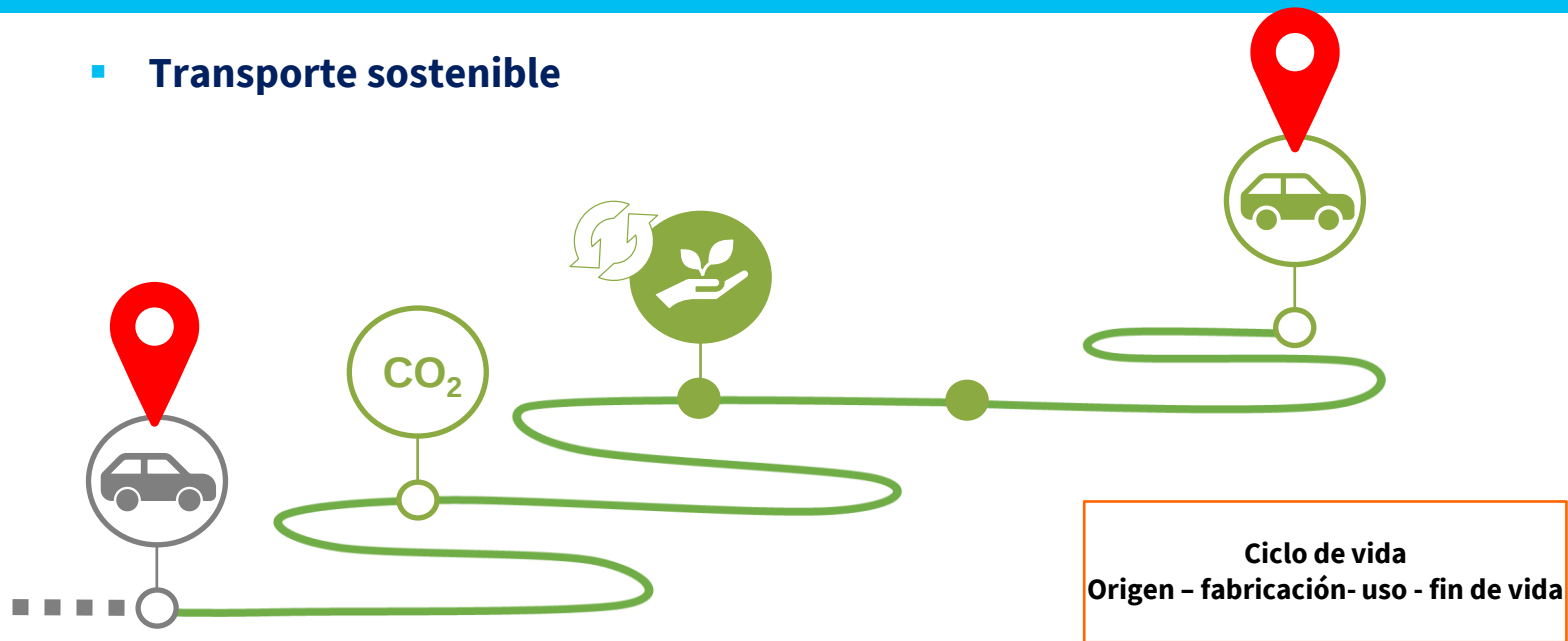
## 1. INTRODUCCIÓN

- **Transporte sostenible**



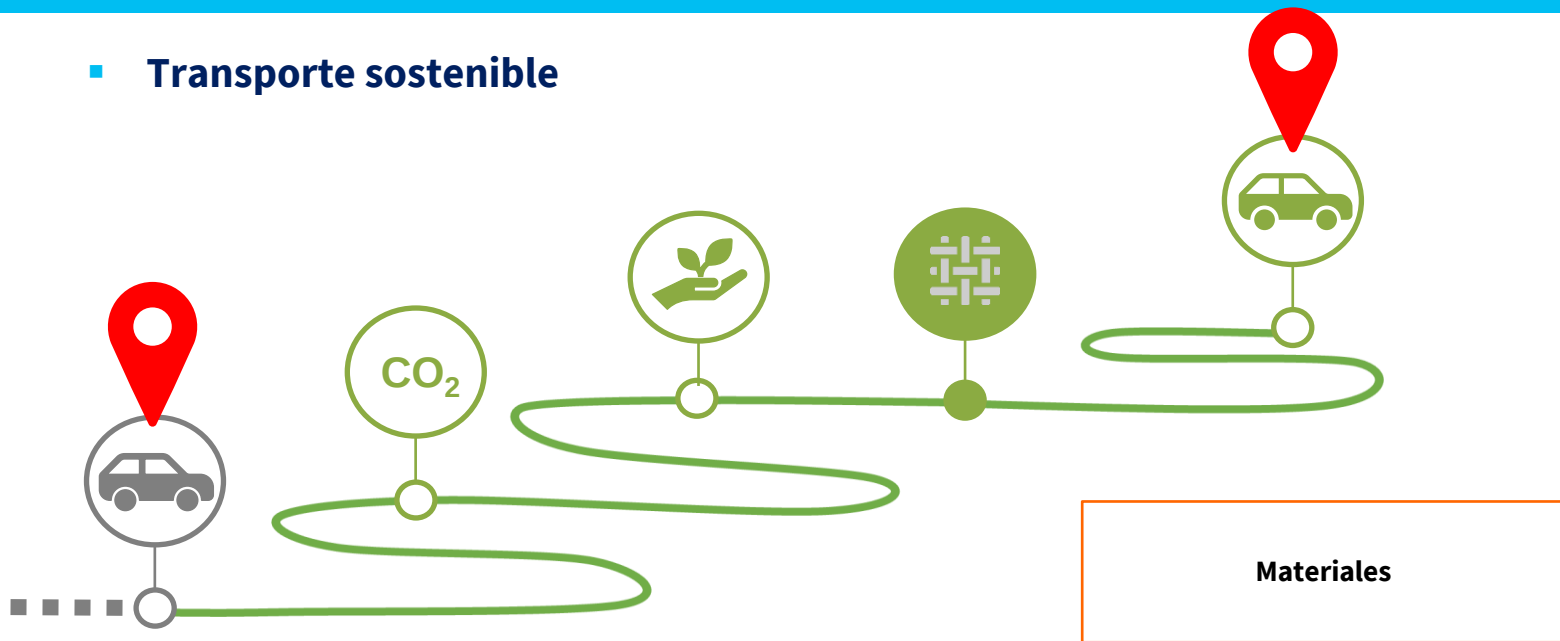
## 1. INTRODUCCIÓN

- **Transporte sostenible**



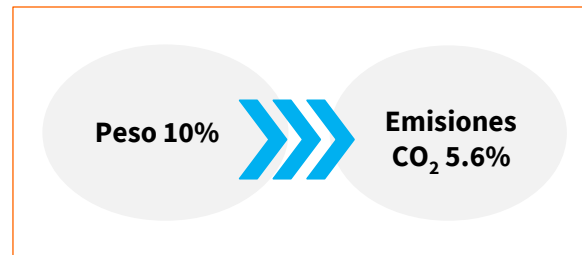
# 1. INTRODUCCIÓN

- **Transporte sostenible**



# 1. INTRODUCCIÓN

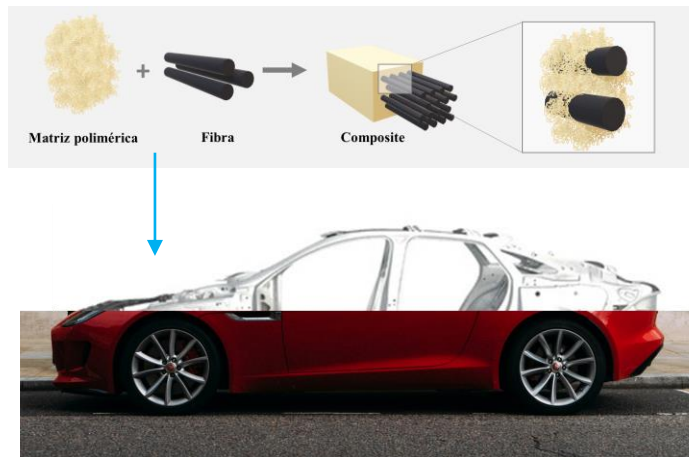
- **Materiales**



Materiales  
ligeros y sostenibles

# 1. INTRODUCCIÓN

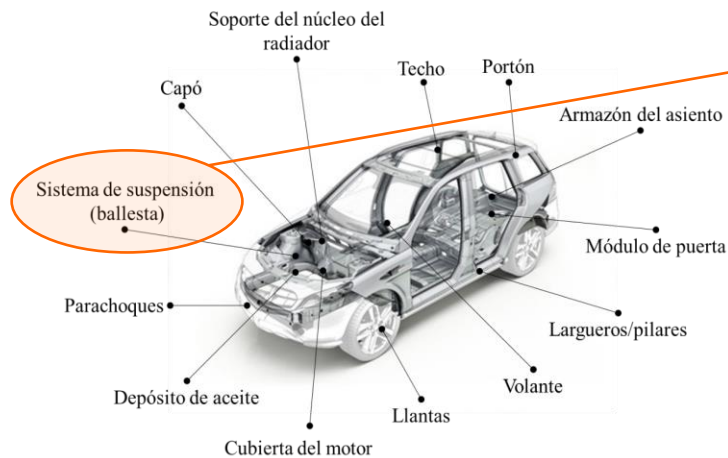
## ■ Composites



- Disminución de peso
- Buena combinación de propiedades mecánicas y ligereza
- Libertad de diseño
- Integración de funciones
- Reducción de componentes
- Resistencia a la corrosión
- Limitada capacidad productiva de las tecnologías de fabricación actuales

# 1. INTRODUCCIÓN

## ■ Composites - automoción

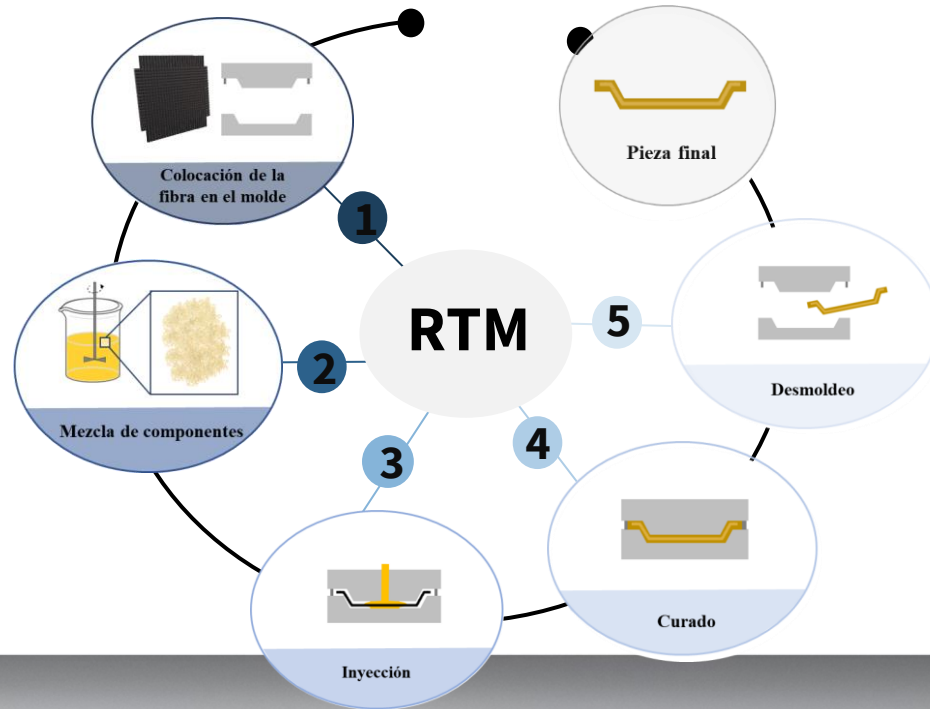


# 1. INTRODUCCIÓN

**tecnal:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

## ■ RTM

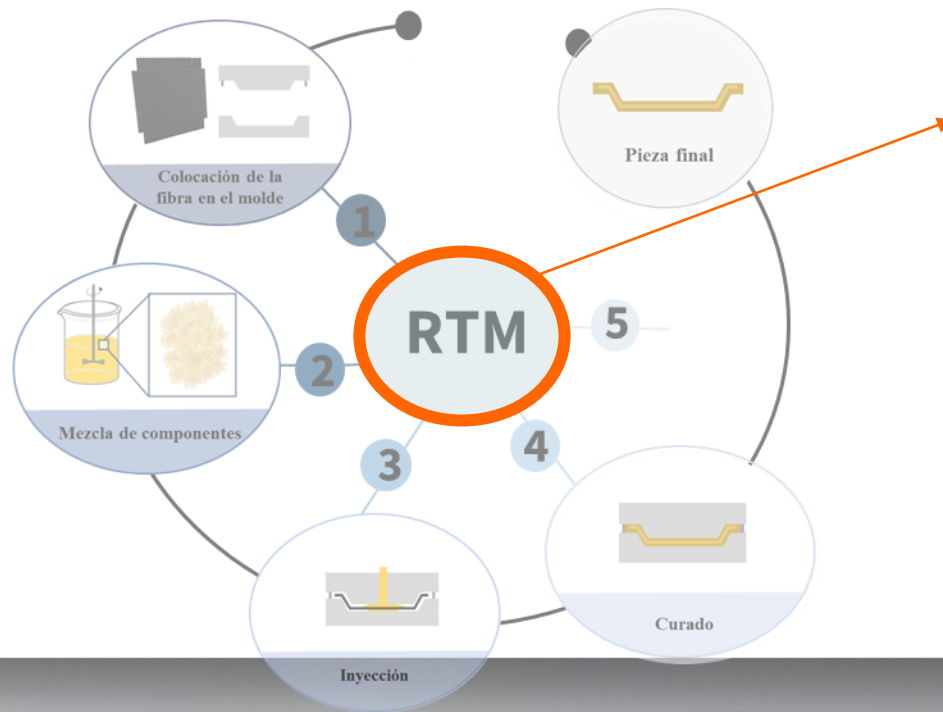


# 1. INTRODUCCIÓN

**tecna:la**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

## ■ RTM

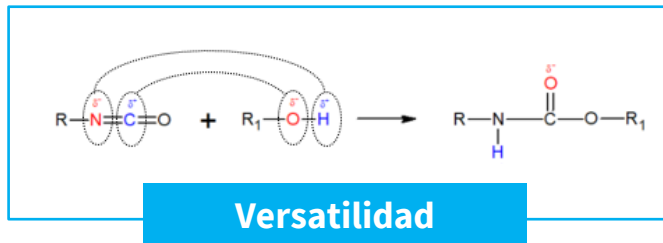


# 1. INTRODUCCIÓN

**tecna:la**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

## ■ Poliuretanos



**Forma  
Propiedades  
Aplicación**

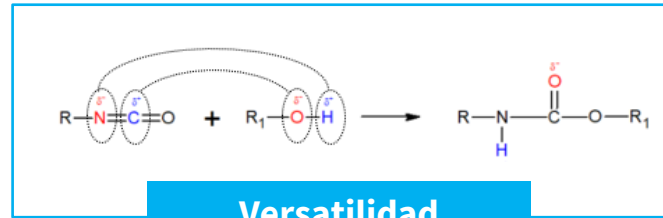


# 1. INTRODUCCIÓN

**tecna:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

## ■ Poliuretanos



**Versatilidad**

**TPU**

**PUR**

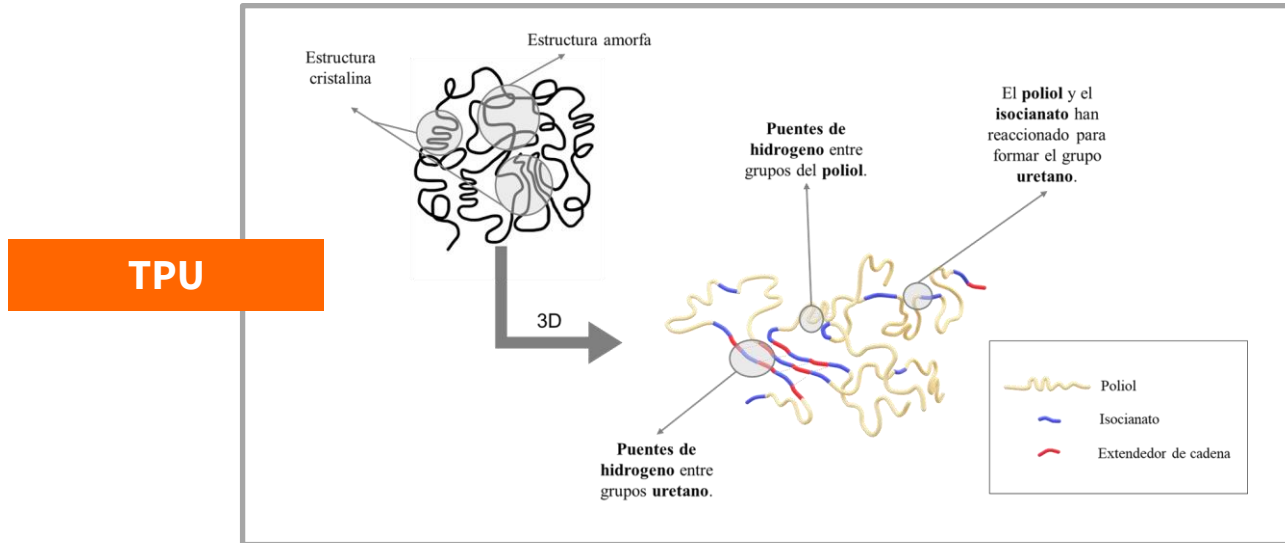
**Forma  
Propiedades  
Aplicación**

# 1. INTRODUCCIÓN

**tecna:la**

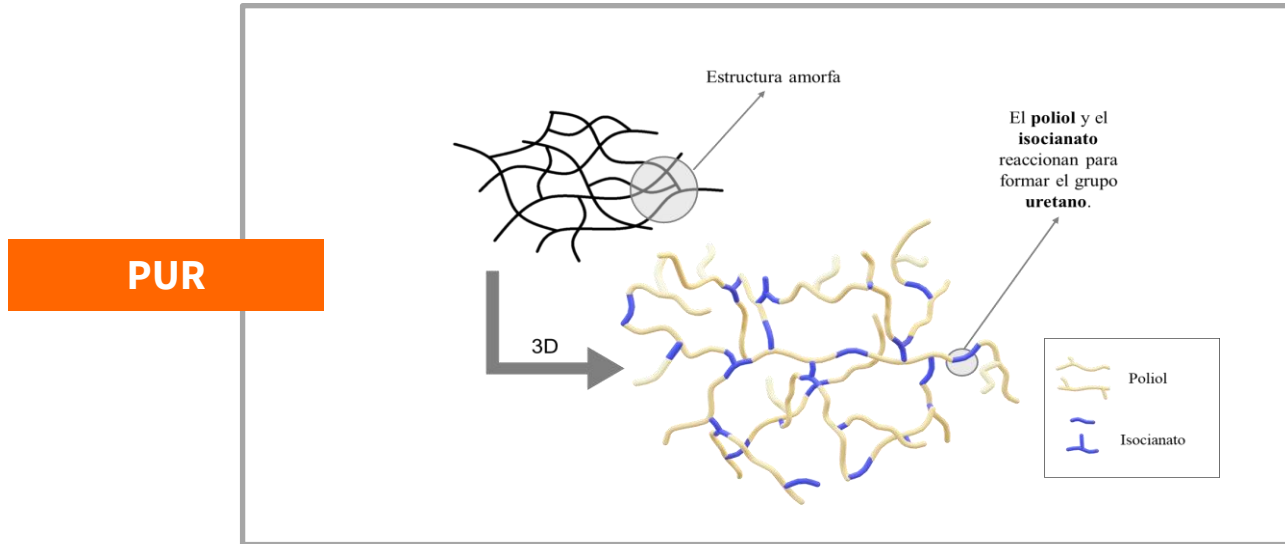
MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

## ■ Poliuretanos – Estructura química (TPU)



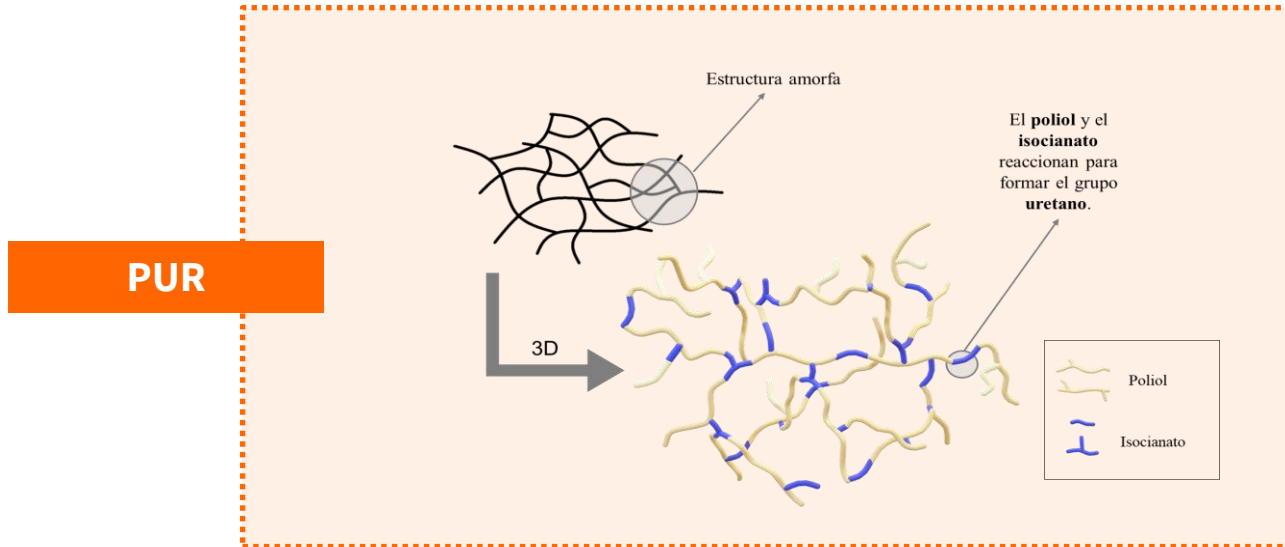
## 1. INTRODUCCIÓN

- **Poliuretanos – estructura química (PUR)**



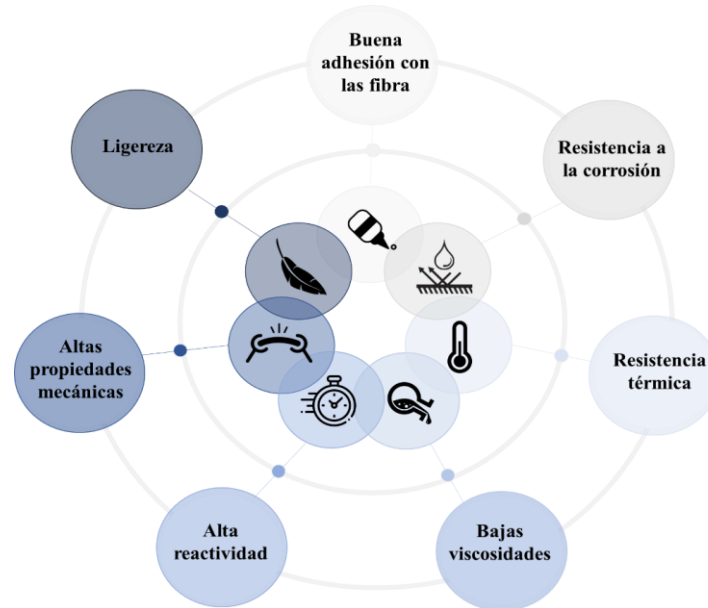
# 1. INTRODUCCIÓN

- **Poliuretanos – estructura química (PUR)**



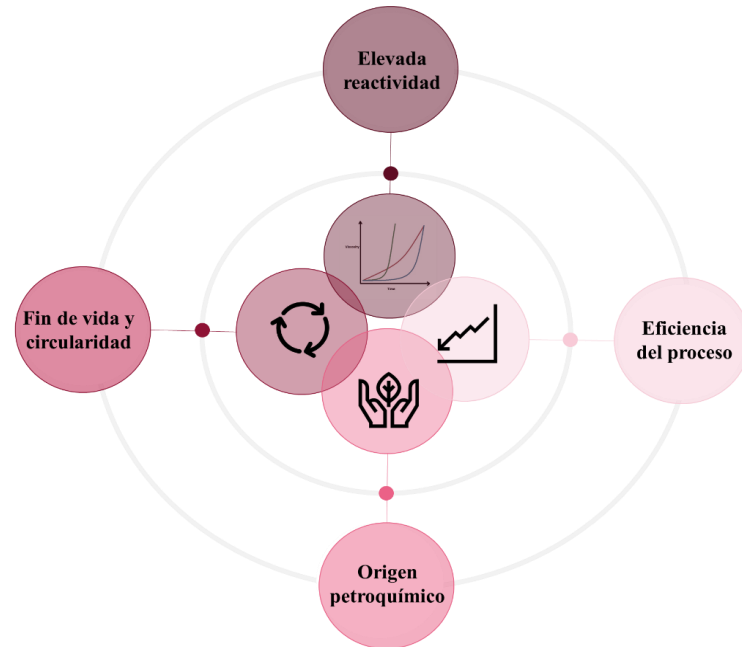
# 1. INTRODUCCIÓN

## ■ Poliuretanos (PUR) - Ventajas



# 1. INTRODUCCIÓN

- **Poliuretanos (PUR) - Retos**



# 1. INTRODUCCIÓN

- **Linea de trabajo**

**Desarrollo de formulaciones de PUR más sostenibles con las propiedades mecánicas requeridas para aplicaciones estructurales y la procesabilidad adecuada para procesos LCM**

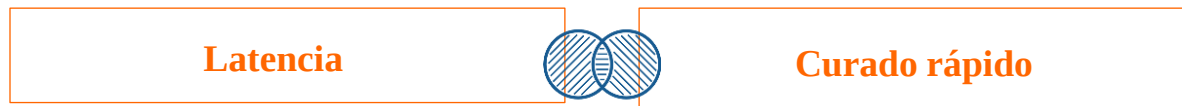
# 1.

## REACTIVIDAD

## 2. REACTIVIDAD

- RTM
- Necesidad de controlar la reactividad → la evolución de la viscosidad → Latencia
- Reducir tiempos de fabricación → curado rápido

### Evolución de la viscosidad ideal

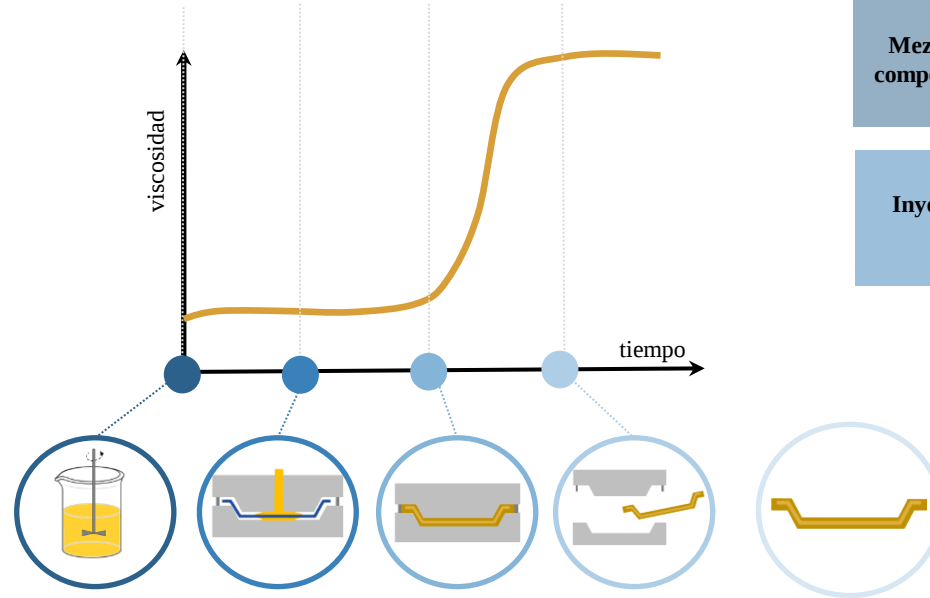


## 2. REACTIVIDAD

**tecnal:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

### ■ Evolución ideal



Mezcla de  
componentes

Curado

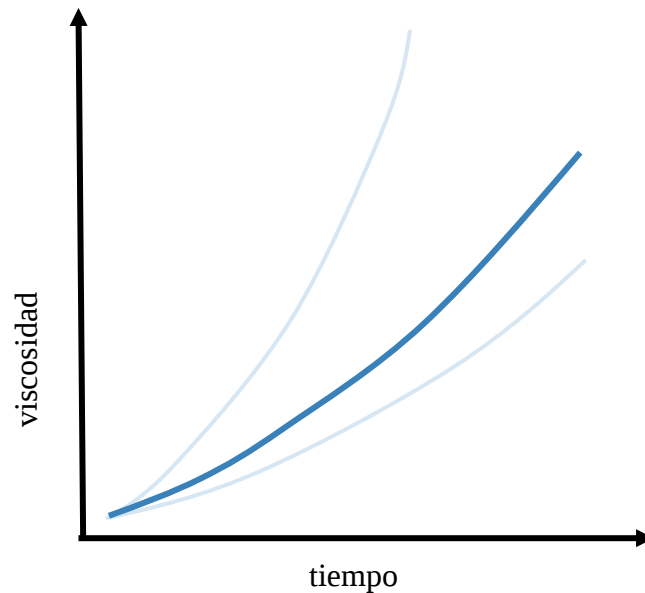
Inyección

Desmoldeo

Pieza final de  
composite

## 2. REACTIVIDAD

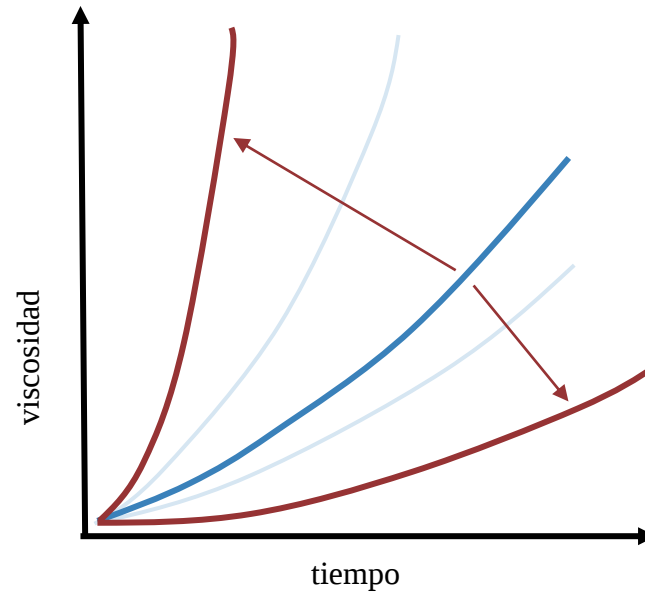
### ■ Soluciones



● PUR

## 2. REACTIVIDAD

### ■ Soluciones



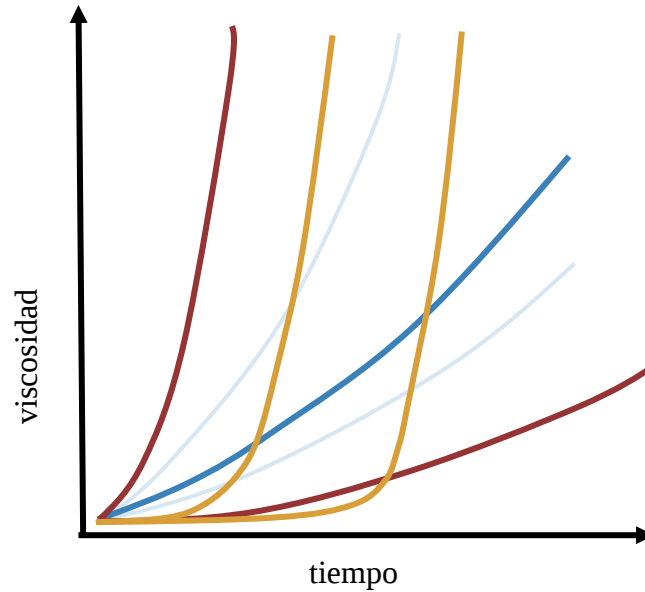
PUR



Catalizadores  
habituales para  
PUR

## 2. REACTIVIDAD

### ■ Soluciones



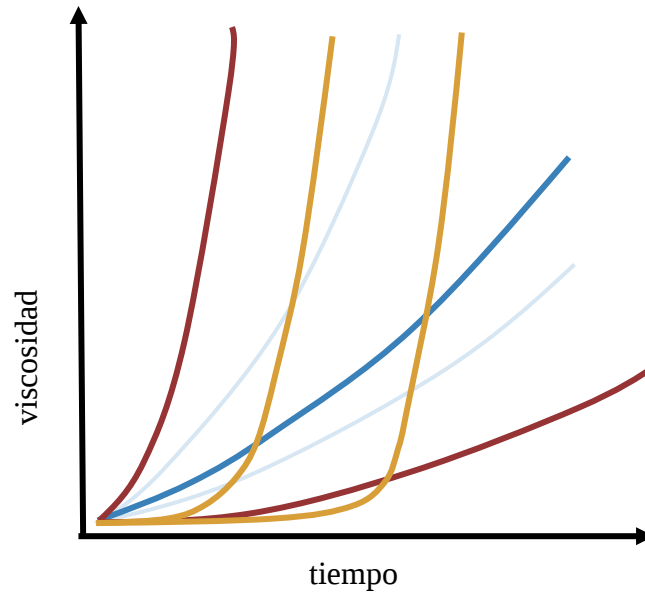
- PUR
- Catalizadores habituales para PUR
- Catalizadores específicos para PUR

## 2. REACTIVIDAD

**tecnal:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

### ■ Soluciones



● PUR

● Catalizadores  
habituales para  
PUR

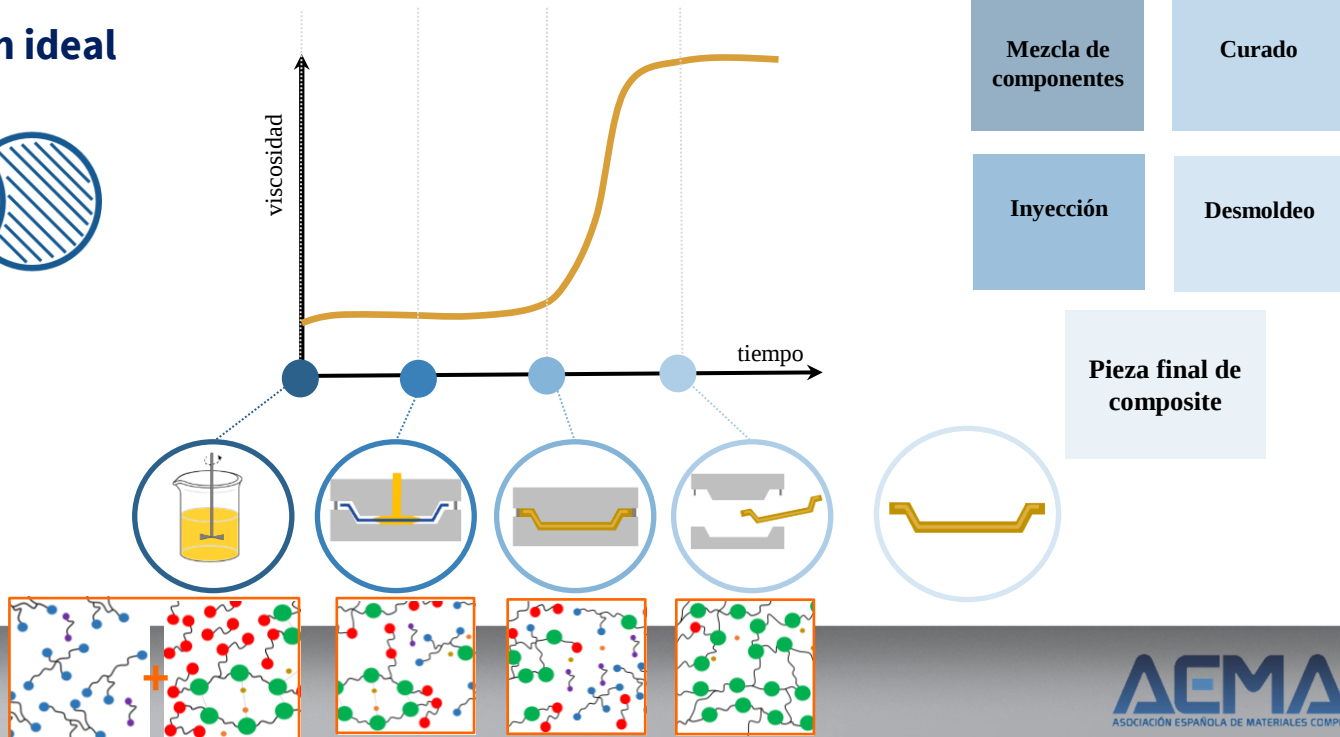
● Catalizadores  
específicos para  
PUR

## 2. REACTIVIDAD

**tecnal:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

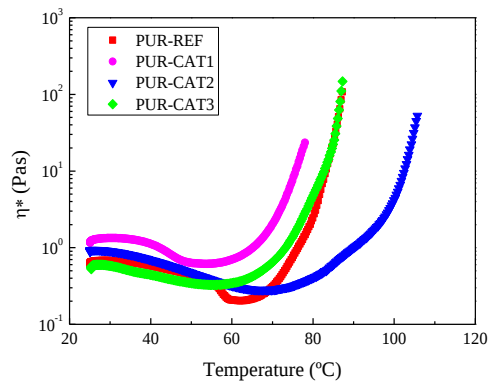
### ■ Evolución ideal



## 2. REACTIVIDAD

### ■ Sistemas catalíticos – Efecto en la reactividad

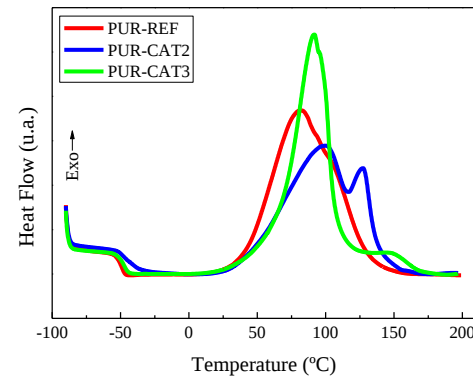
#### Reología



Sin encapsulamiento el alcóxido se forma y actúa como un catalizador

Retrasa el curado en la primera parte de la reacción presentando posteriormente un curado rápido (CAT3)

#### DSC



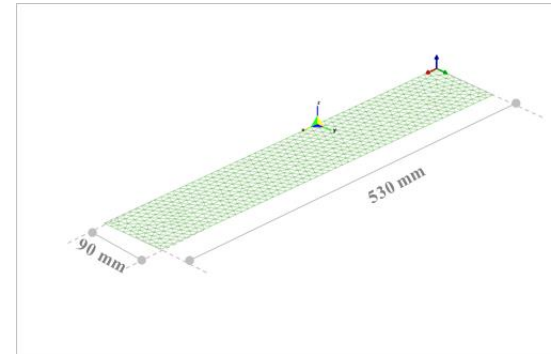
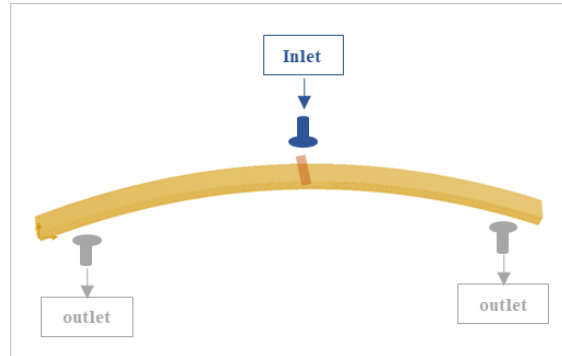
Ensayos dinámicos e isotermos en DSC respaldan los resultados reológicos

En el ensayo dinámico, el PUR-CAT presenta un nuevo pico, el cual se debe al mecanismo de doble efecto del sistema catalítico

## 2. REACTIVIDAD

### ■ Sistemas catalíticos – Validación

#### Simulaciones



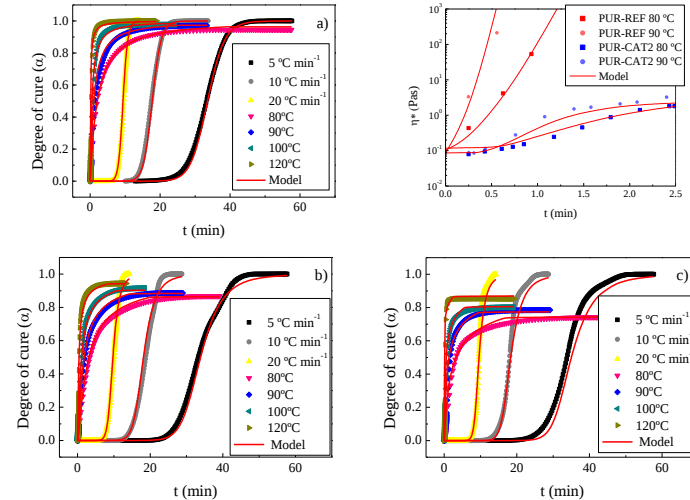
## 2. REACTIVIDAD

### ■ Sistemas catalíticos – Validación

#### Modelos reocinéticos

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 e^{-\frac{E_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{E_2}{T}} \alpha^m)(1 - \alpha)^n F(\alpha)$$

$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E}{T}} \frac{1}{(1-\alpha)^{p_1+p_2}}$$

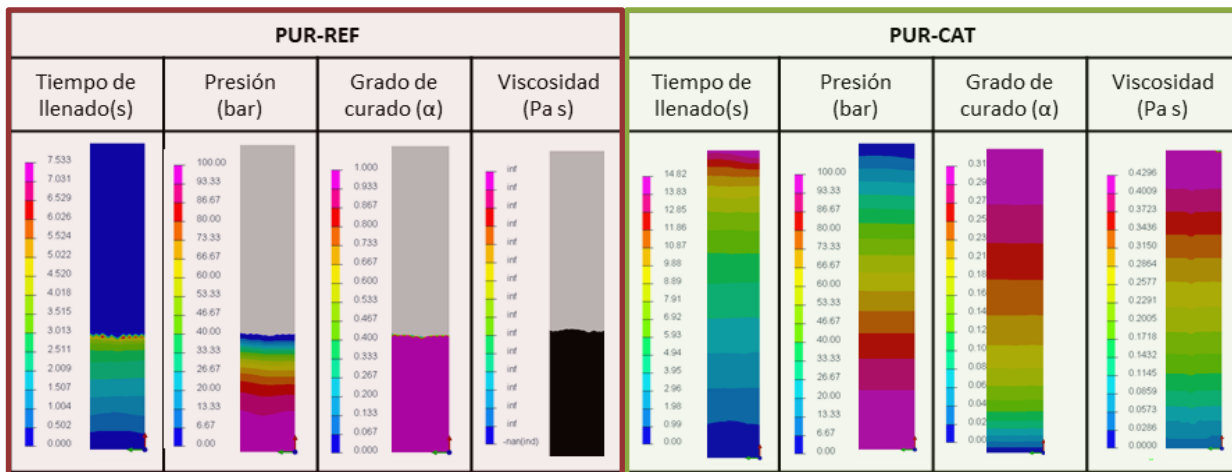


## 2. REACTIVIDAD

### ■ Sistemas catalíticos – Validación

#### Simulaciones

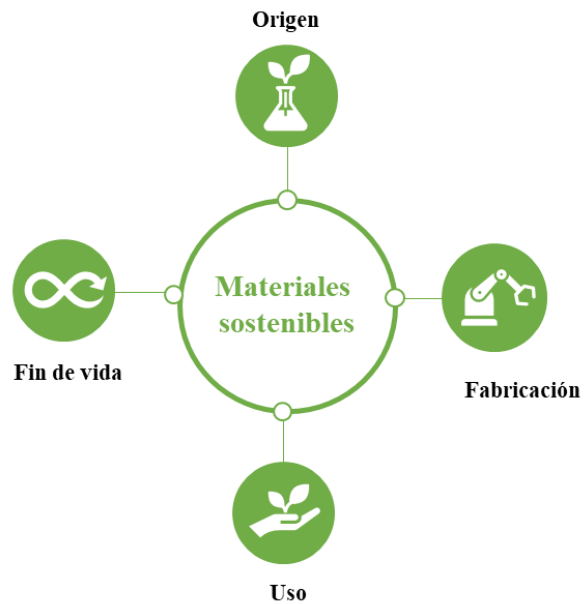
Flujo constante = 1Kg/min  
 Pmax = 100 bar  
 T = 120 °C



# 3.

## REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

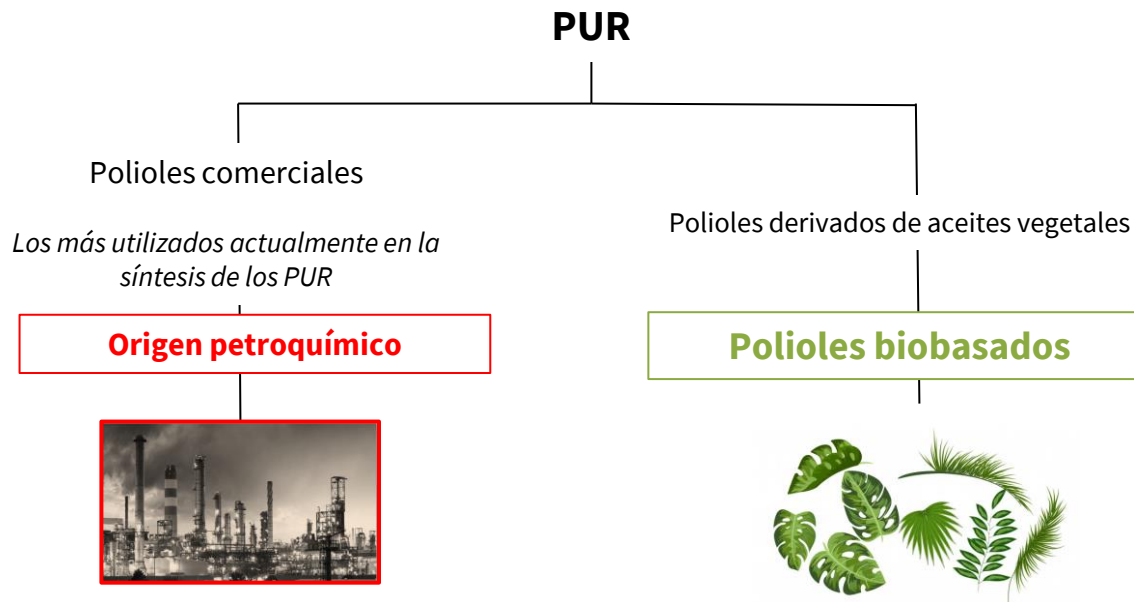
### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE



### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE



### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE



El desarrollo de nuevos BIO-PUR está en auge, pero están dirigidos a otro tipo de aplicaciones como biomédicas, para aislamiento, recubrimientos y adhesivos...

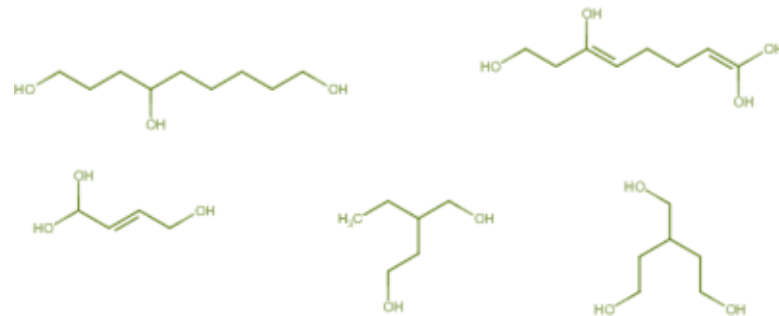
**pero no existen desarrollos para matrices de altas prestaciones**

### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

#### ■ Polioles biobasados

Polioles derivados de aceites vegetales (**aceite de ricino y aceite de palma**)

Diferentes características (**funcionalidades, índices de hidroxilo, viscosidades y tipos de grupos hidroxilo**)



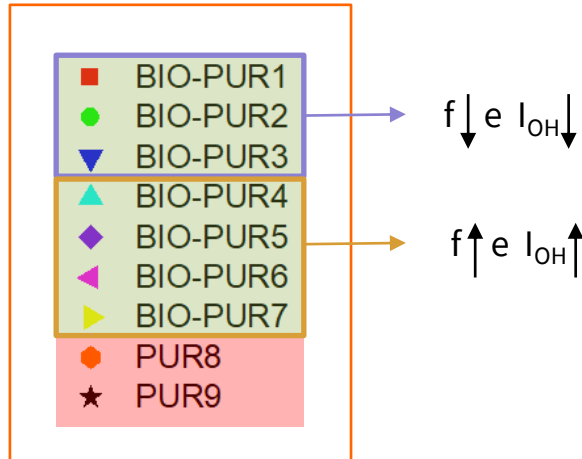
### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

#### ■ Polioles biobasados

Se han formulado diferentes **BIO-PUR**

Polioles derivados de aceites vegetales (**aceite de ricino y aceite de palma**)

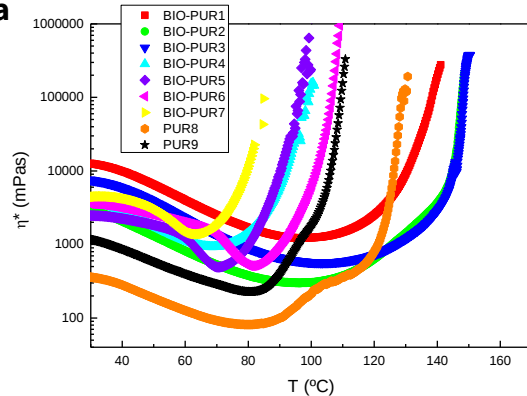
Diferentes características (**funcionalidades, índices de hidroxilo, viscosidades y tipos de grupos hidroxilo**)



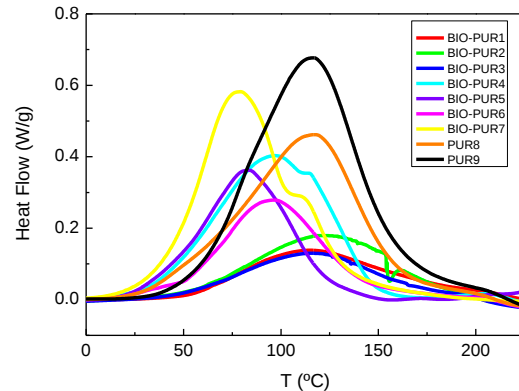
### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

#### ■ BIO-PUR - Reactividad

##### Reología



##### DSC

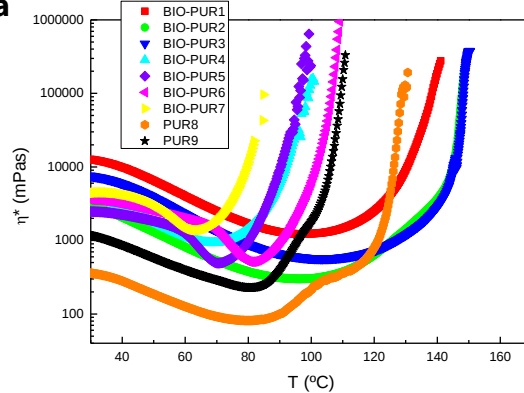


Diferentes reactividades

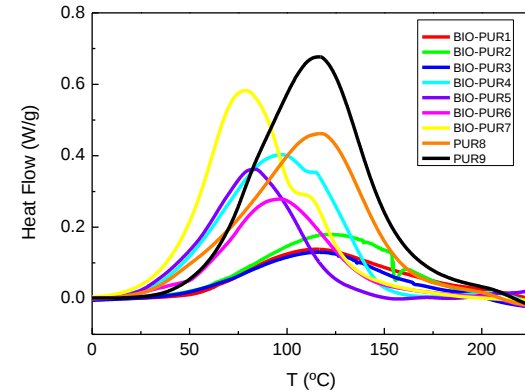
### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

#### ■ BIO-PUR - Reactividad

**Reología**



**DSC**

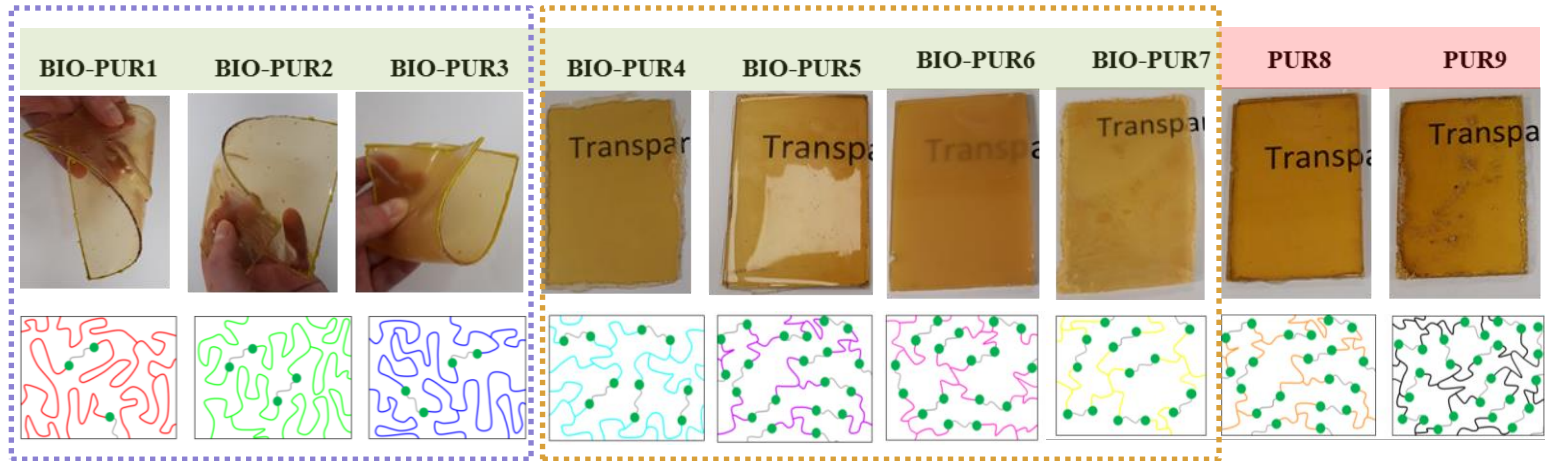


Más reactivos  $\rightarrow$  f e IOH  $\uparrow$

Más reactivos  $\rightarrow$  OH primarios

### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

- BIO-PUR – Propiedades finales**

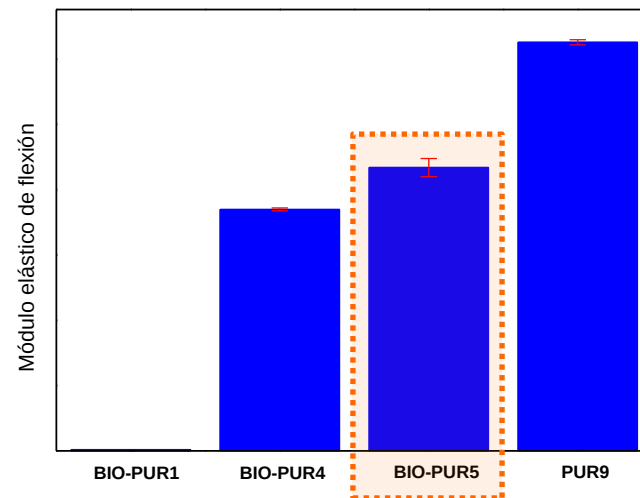


Diferentes propiedades finales → grado de entrecruzamiento de la resina

### 3. REACTIVOS DE ORIGEN RENOVABLE

- BIO-PUR – Propiedades finales**

BIO-PUR resultados prometedores

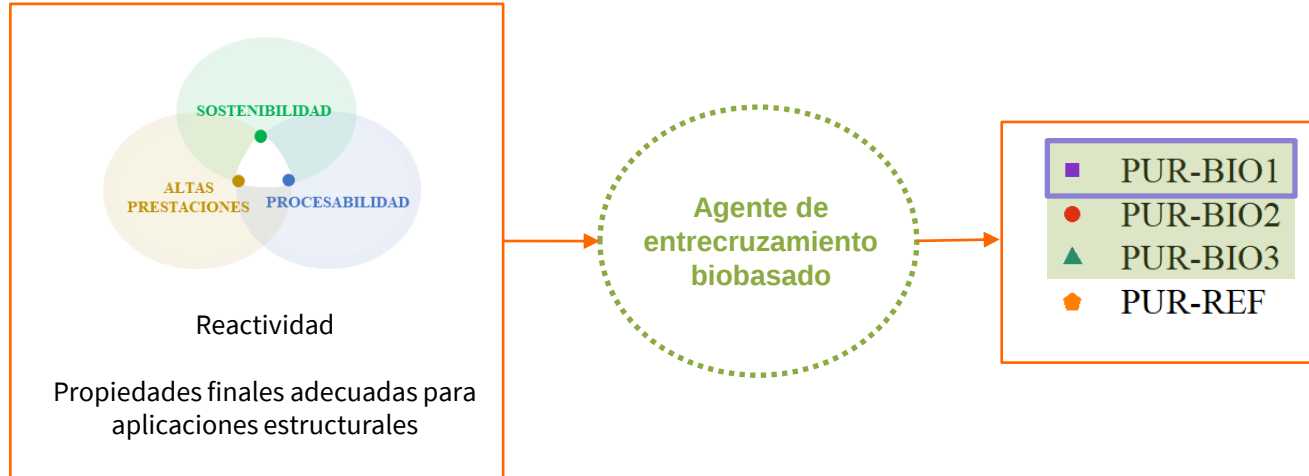


## 4.

## BIO-PUR para RTM / componentes estructurales

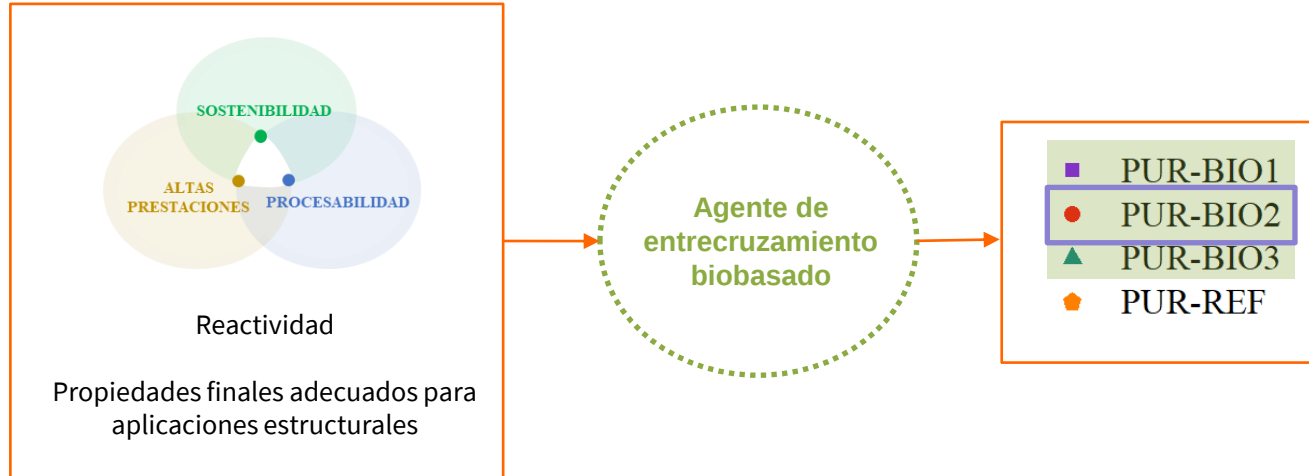
## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ Optimización de la resina para RTM



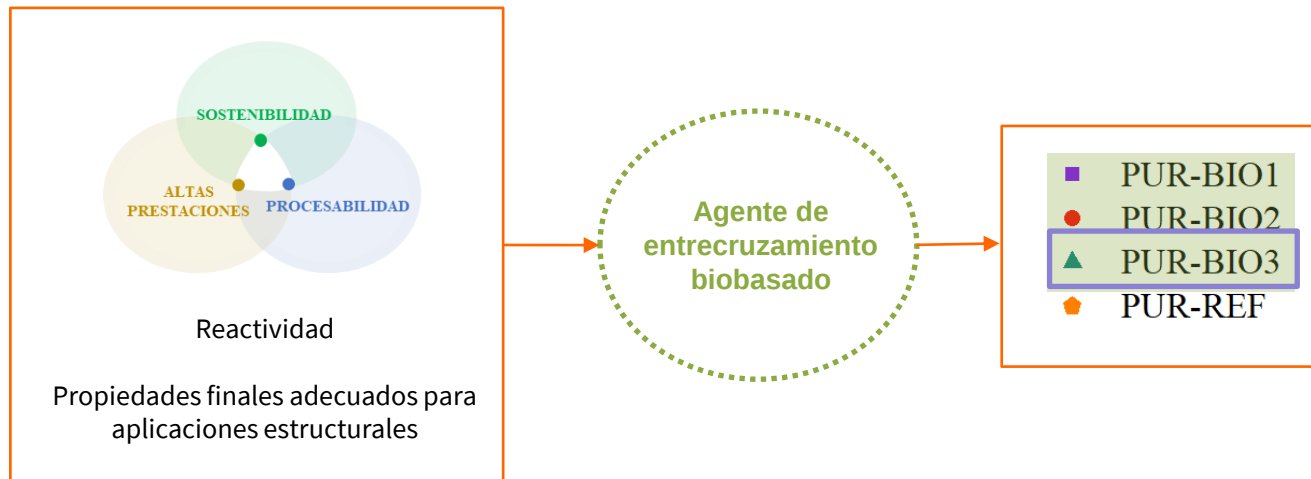
## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ Optimización de la resina para RTM



## 4. BIO-PUR para RTM

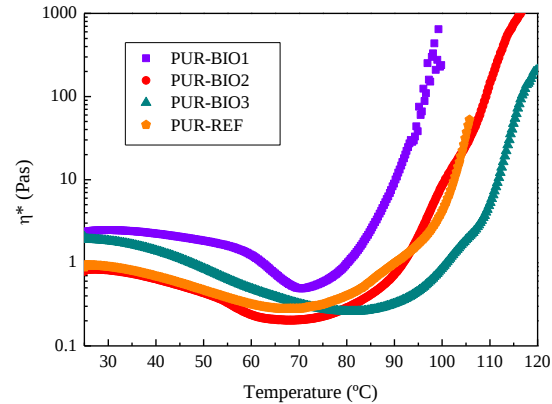
### ■ Optimización de la resina para RTM



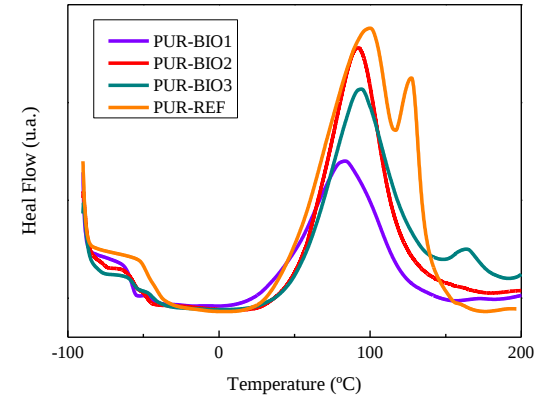
## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ BIO-PUR para RTM - Reactividad

#### Reología



#### DSC



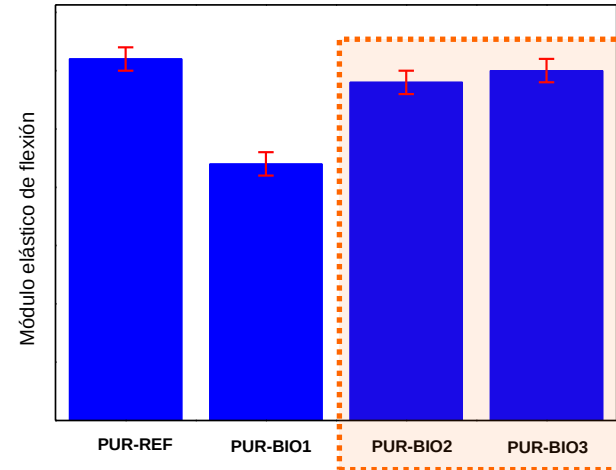
Agente de entrecruzamiento ralentiza la reacción en la primera parte

El uso del catalizador también retrasa la reacción

## 4. BIO-PUR para RTM

- BIO-PUR para RTM – Propiedades mecánicas**

Aumento del módulo



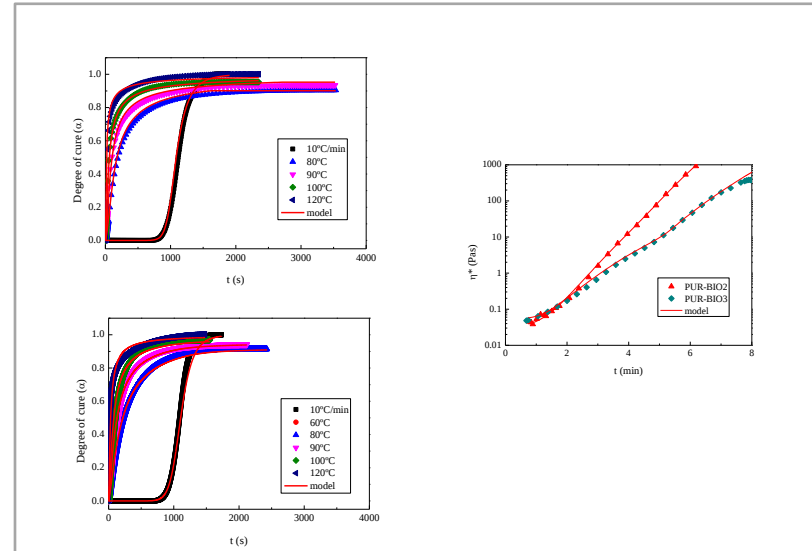
## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ BIO-PUR para RTM - Validación

#### Modelos reocinéticos

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 e^{-\frac{E_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{E_2}{T}} \alpha^m)(1 - \alpha)^n F(\alpha)$$

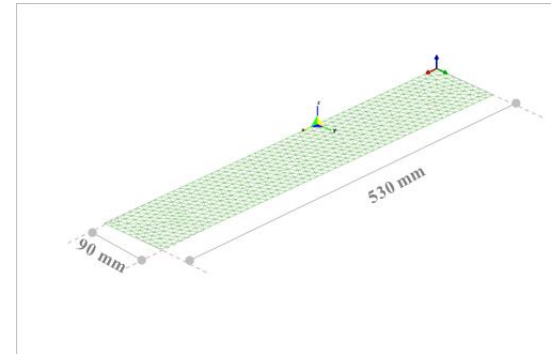
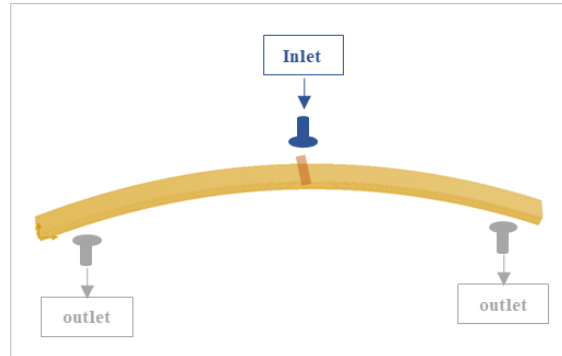
$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E}{T}} \frac{1}{(1-\alpha)^{p_1+p_2}}$$



## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ BIO-PUR para RTM - Validación

#### Simulaciones

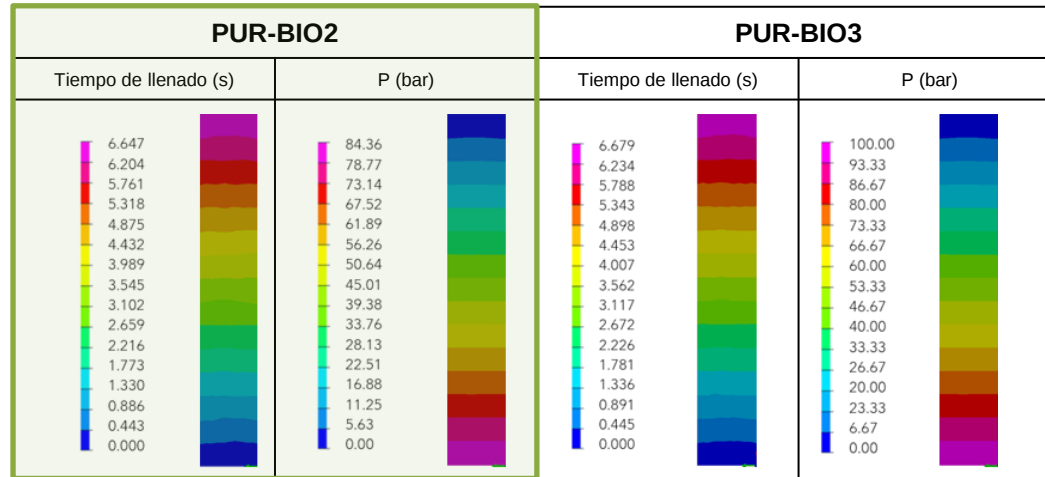


## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ BIO-PUR para RTM - Validación

#### Simulaciones

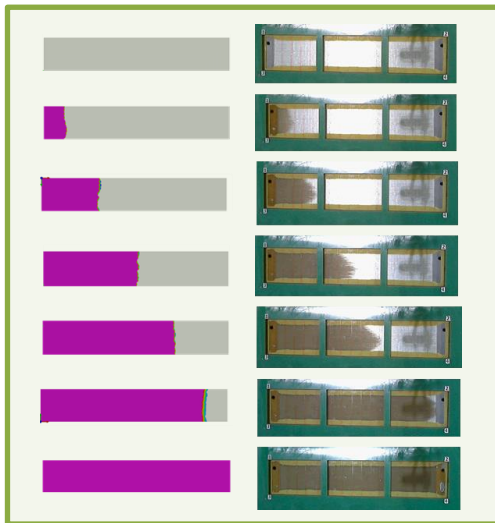
Flujo constante = 1Kg/min  
Pmax = 100 bar  
T = 120°C



## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ BIO-PUR para RTM - Validación

Simulaciones



$P_{max} = 3 \text{ bar}$   
 $T = 60^{\circ}\text{C}$

**PUR-BIO3**



## 4. BIO-PUR para RTM

### ■ BIO-PUR para RTM - Validación



| PUR-BIO3                   |                                                                  |              |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------|
| Method                     | Properties                                                       | Value        |
| Mechanical properties      | Flexural strength<br><i>MPa</i>                                  | 1009 ± 61    |
|                            | Flexural modulus<br><i>GPa</i>                                   | 36.8 ± 1.0   |
|                            | Flexural strain<br><i>%</i>                                      | 2.8 ± 0.2    |
|                            | ILLS<br><i>MPa</i>                                               | 65 ± 2       |
| DMA                        | T <sub>g</sub><br><i>°C</i>                                      | 138          |
| Liquid displacement method | Matrix density at 25 °C ( $\rho_m$ )<br><i>g cm<sup>-3</sup></i> | 1.21         |
| Burn-off method            | Void content (Vv)<br><i>%</i>                                    | -0.28 ± 0.96 |
|                            | Fibre volumen content (Vf)<br><i>%</i>                           | 48.2 ± 0.9   |

# 5.

## BIO-PUR para infusión / componentes estructurales

## 5. BIO-PUR para infusión

- **Aplicaciones para eólica**

**La energía eólica**, y en concreto la eólica **marina**, es una de las alternativas **más sostenibles** debido a su gran eficiencia

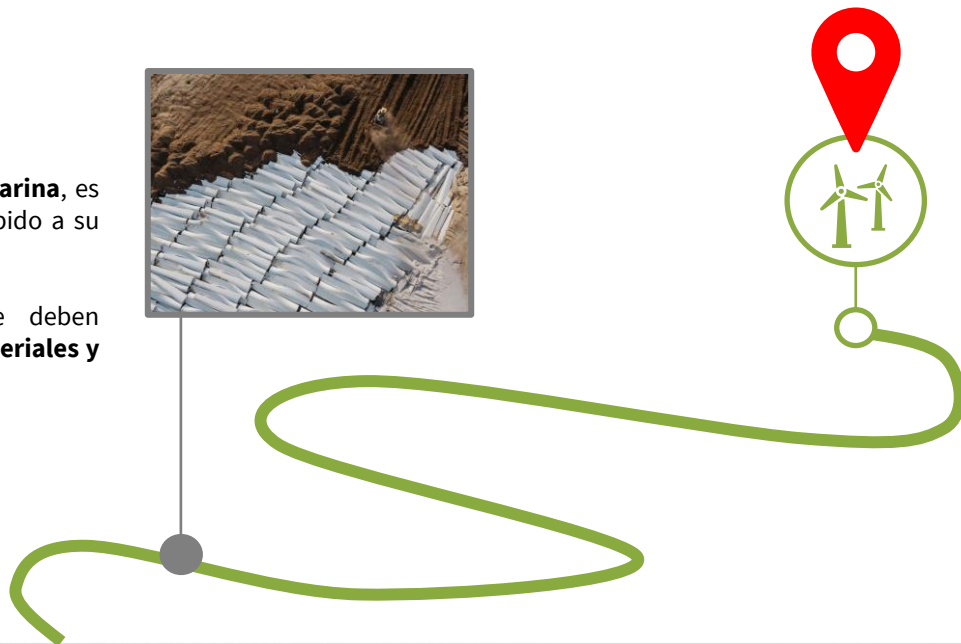


## 5. BIO-PUR para infusión

### ■ Aplicaciones para eólica

La **energía eólica**, y en concreto la eólica **marina**, es una de las alternativas **más sostenibles** debido a su gran eficiencia

Sin embargo, hay varios aspectos que deben mejorarse, como la sostenibilidad de los **materiales y procesos utilizados en los aerogeneradores**



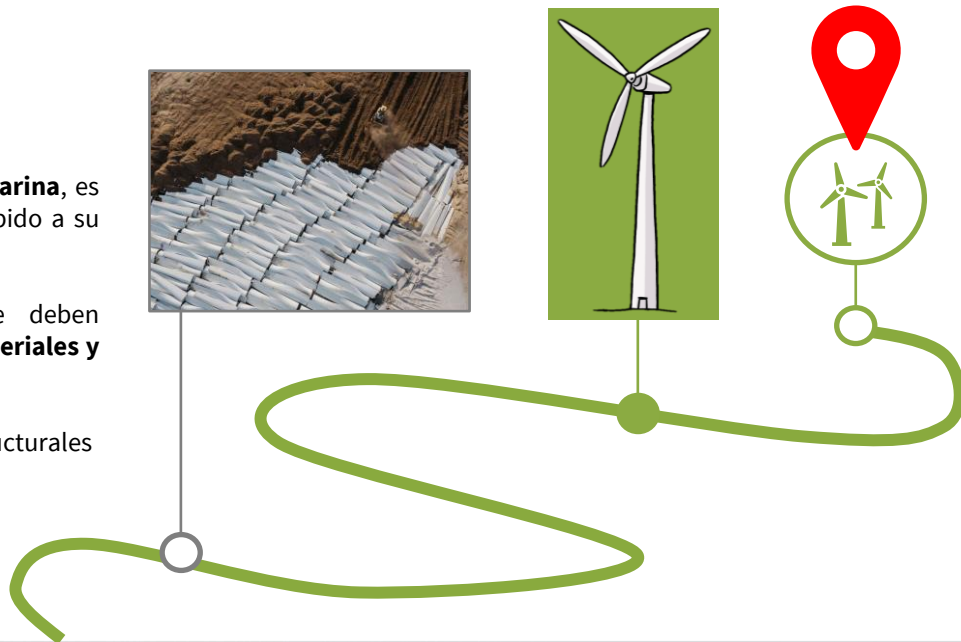
## 5. BIO-PUR para infusión

### ■ Aplicaciones para eólica

La **energía eólica**, y en concreto la eólica **marina**, es una de las alternativas **más sostenibles** debido a su gran eficiencia

Sin embargo, hay varios aspectos que deben mejorarse, como la sostenibilidad de los **materiales y procesos utilizados en los aerogeneradores**

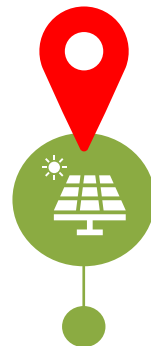
**BIO-PUR** para palas y otras aplicaciones estructurales



## 5. BIO-PUR para infusión

- **Aplicaciones para fotovoltaica**

Energía fotovoltaica sostenible

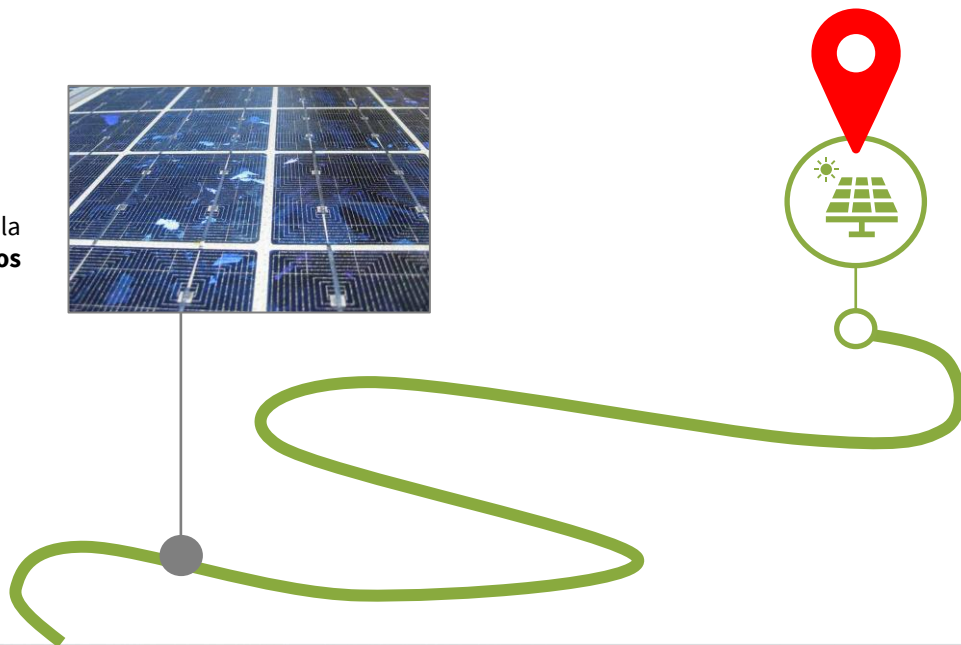


## 5. BIO-PUR para infusión

### ■ Aplicaciones para fotovoltaica

Energía fotovoltaica sostenible

Hay varios aspectos que deben mejorarse, como la sostenibilidad de los **materiales y procesos utilizados en los aerogeneradores**



## 5. BIO-PUR para infusión

**tecna:la**  
MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

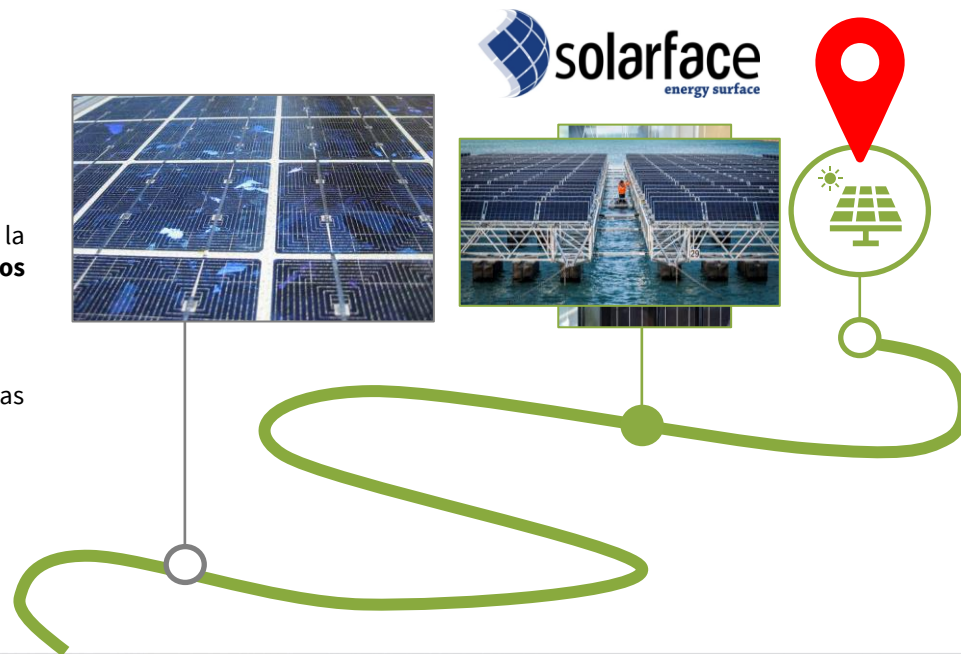
### ■ Aplicaciones para fotovoltaica

Energía fotovoltaica sostenible

Hay varios aspectos que deben mejorarse, como la sostenibilidad de los **materiales y procesos utilizados en los aerogeneradores**

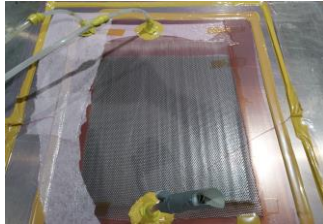
Las células fotovoltaicas se embeben en resinas (**transparencia y el ciclo de vida de las resinas**)

Estructuras offshore



## 5. BIO-PUR para infusión

### ■ BIO-PUR para infusión - Validación



| BIO-PUR3 composite (infusion) |                       |                  |
|-------------------------------|-----------------------|------------------|
| Method                        | Properties            | Value            |
| Mechanical properties         | ILLS                  | $45 \pm 1$       |
|                               | (MPa)                 |                  |
| Burn-off method               | Void content (Vv)     | $0.46 \pm 0.23$  |
|                               | (%)                   |                  |
|                               | Fibre volumen content | $57.56 \pm 0.21$ |
|                               | (Vf) (%)              |                  |

## 5. BIO-PUR para infusión

**tecna:a**  
MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

- **BIO-PUR para infusión – ambiente marino**



 **HarshLab**  
OFFSHORE MATERIALS & COMPONENTS LAB

Laboratorio flotante avanzado para la validación y experimentación de materiales, componentes y equipos en entorno real offshore

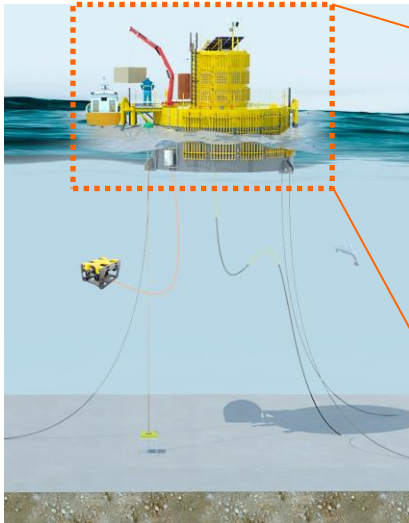
Diseñado y operado por

**tecna:a**  
MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

<https://harshlab.eu/>

## 5. BIO-PUR para infusión

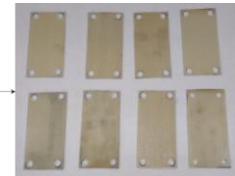
### ■ BIO-PUR para infusión – ambiente marino



● Zona atmosférica

● Zona de salpicaduras

● Zona de inmersión



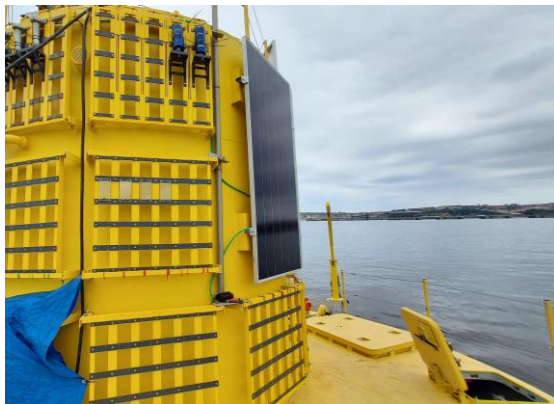
## 5. BIO-PUR para infusión

### ■ BIO-PUR para infusión – ambiente marino



## 5. BIO-PUR para infusión

- **BIO-PUR para infusión – zona atmosférica**



1 mes

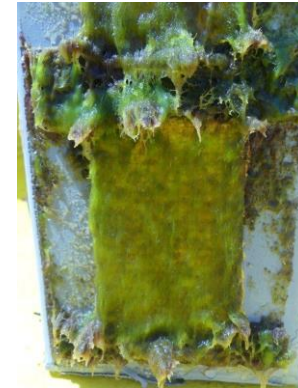
## 5. BIO-PUR para infusión

### ■ BIO-PUR para infusión – ambiente marino



## 4. BIO-PUR para infusión

- BIO-PUR para infusión – ambiente marino



1 mes

# 6.

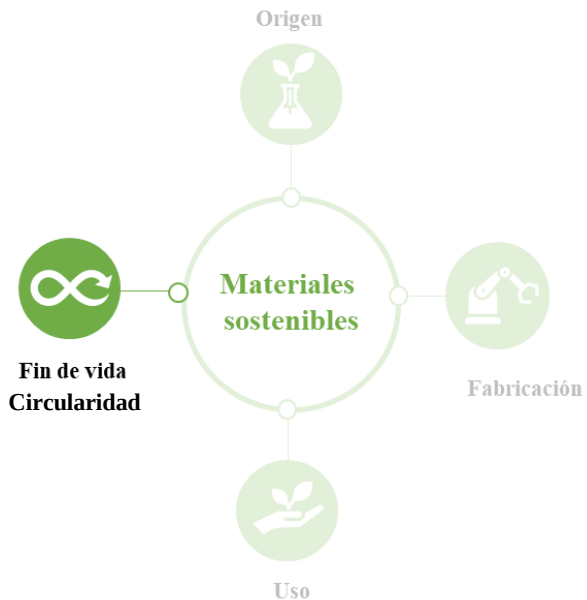
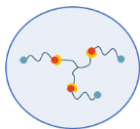
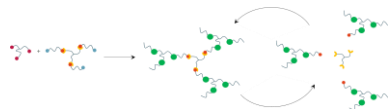
## Fin de vida / circularidad

## 6. Fin de vida / circularidad



## 6. Fin de vida / circularidad

### Fin de vida → enlaces dinámicos



### Circularidad → monómero PET

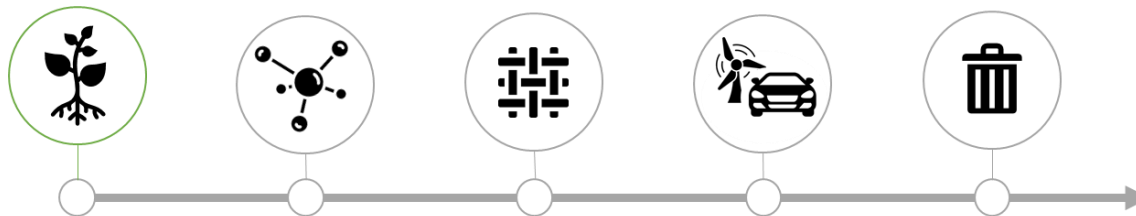


## 6. Fin de vida / circularidad

### ■ BIO-PUR – Fin de vida

Los PUR están formados por una red tridimensional constituida por enlaces covalentes, por lo que estos materiales son infusibles e insolubles, de manera que no se pueden **ni reprocesar ni reciclar**

Necesidad de mejorar la circularidad



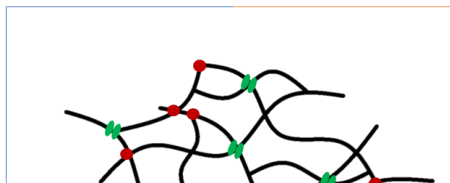
## 6. Fin de vida / circularidad

### ■ BIO-PUR – Fin de vida

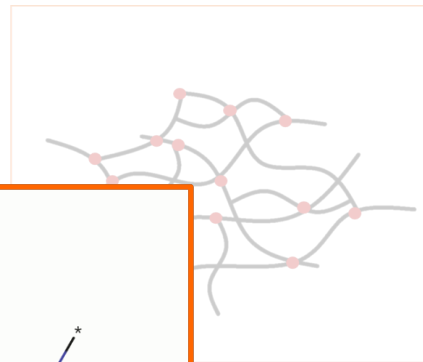
TPU



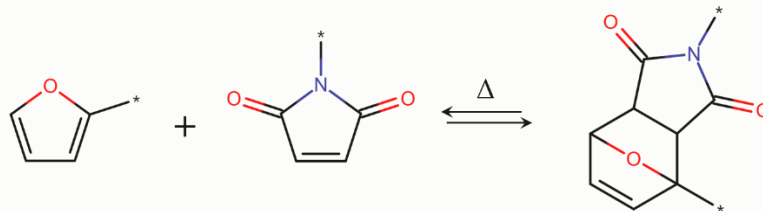
Enlaces dinámicos



BIO-PUR

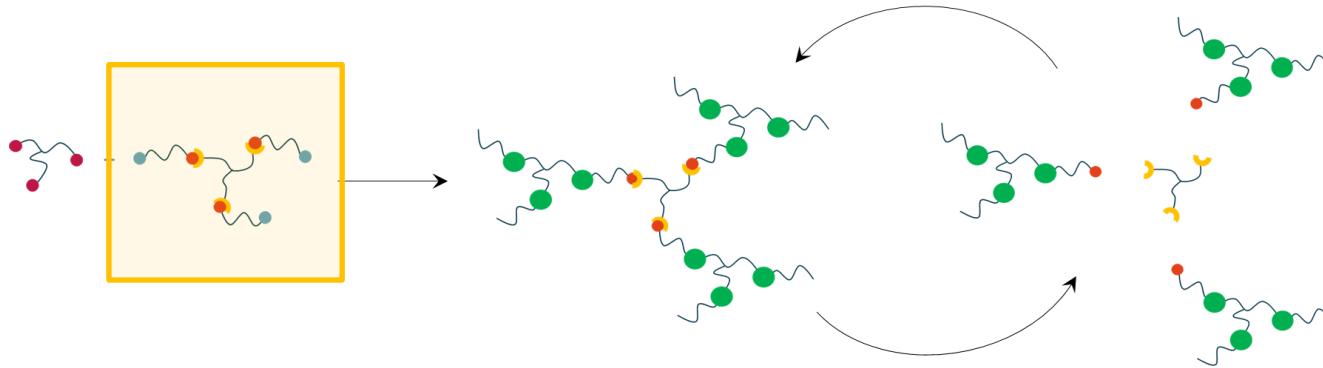


Diels Alder



## 6. Fin de vida / circularidad

- BIO-PUR – Incorporación de enlaces DA**

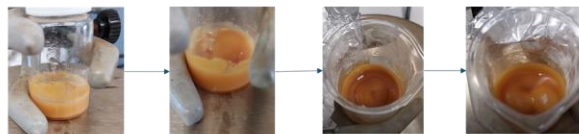


## 6. Fin de vida / circularidad

### ■ BIO-PUR –



Aducto con DA



Incorporar en el BIO-PUR



Fabricar placa

## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – Reprocesado**



**BIO-PUR-DA  
troceado**

## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – Reprocesar**



**BIO-PUR-DA**  
troceado



**BIO-PUR-DA**  
en el molde

## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – Reprocesar**



**BIO-PUR-DA  
troceado**



**BIO-PUR-DA  
en el molde**



**1. BIO-PUR-DA  
reprocesado**

## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – Reprocesar**



**BIO-PUR-DA  
troceado**



**BIO-PUR-DA  
en el molde**



**1. BIO-PUR-DA  
reprocesado**



**1. BIO-PUR-DA  
troceado**

## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – Reprocesar**



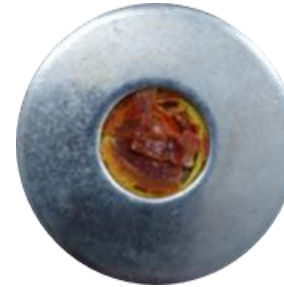
**BIO-PUR-DA  
troceado**



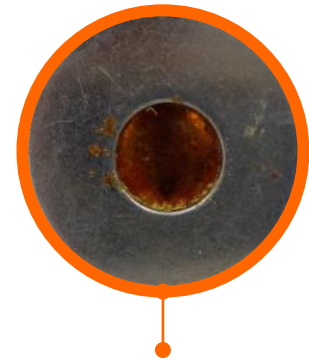
**BIO-PUR-DA  
en el molde**



**1. BIO-PUR-DA  
reprocesado**



**1. BIO-PUR-DA  
troceado**

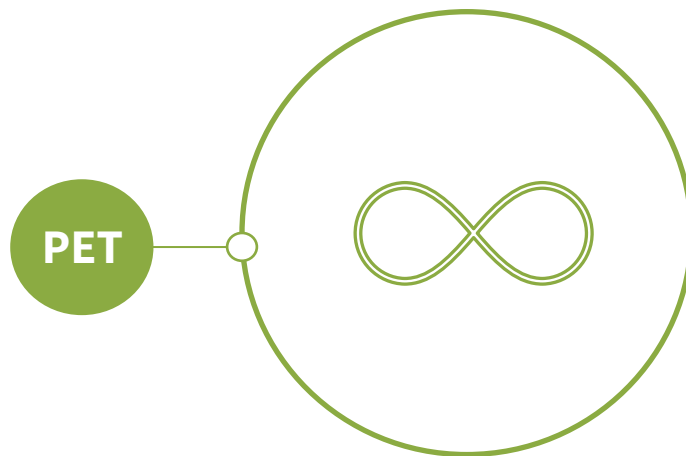


**2. BIO-PUR-DA  
reprocesado**

## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – circularidad**

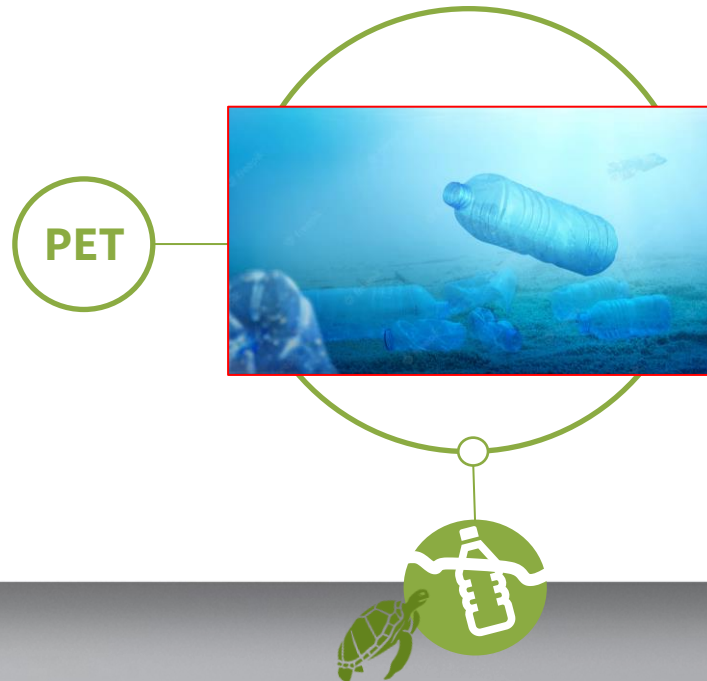
Incorporación de monómeros  
obtenidos del PET altamente  
degradado en ambiente marino



## 6. Fin de vida / circularidad

- **BIO-PUR – circularidad**

Incorporación de monómeros obtenidos del PET altamente degradado en ambiente marino



## 6. Fin de vida / circularidad

### ■ **BIO-PUR – circularidad**

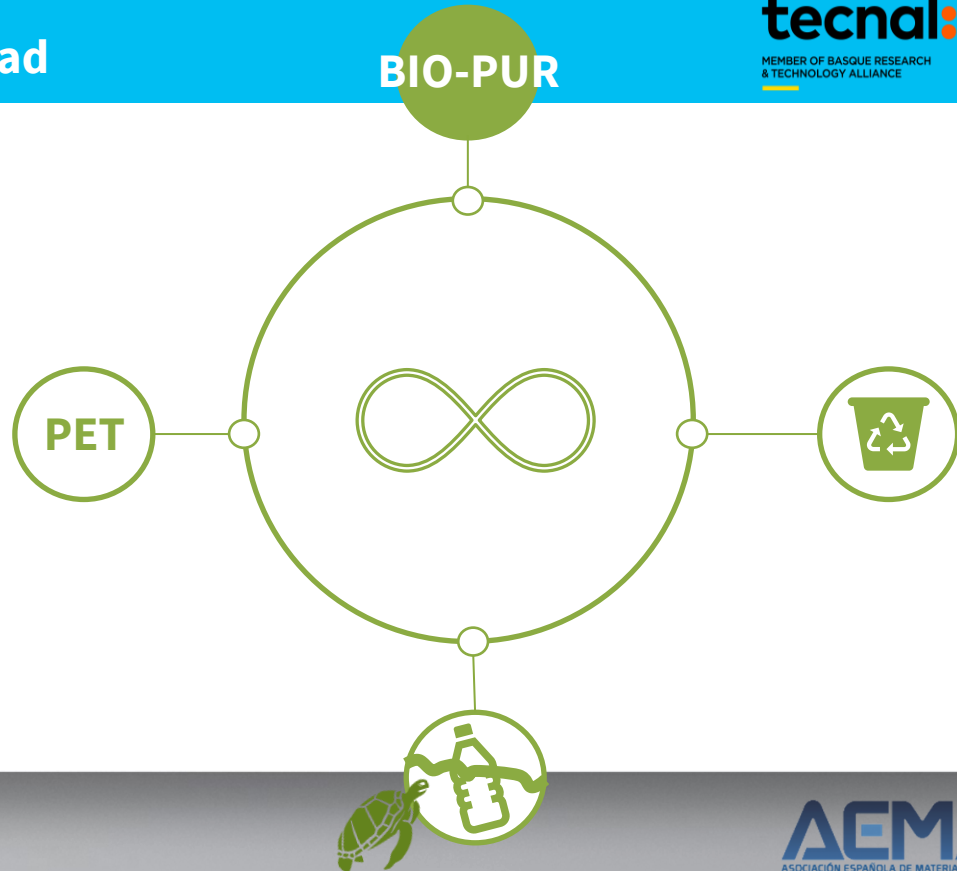
Incorporación de monómeros  
obtenidos del PET altamente  
degradado en ambiente marino



## 6. Fin de vida / circularidad

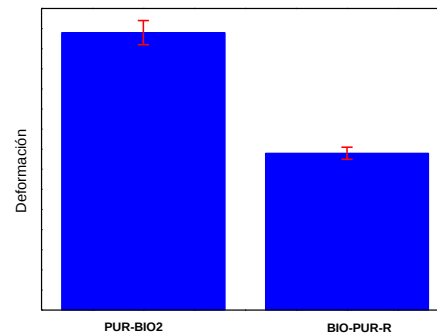
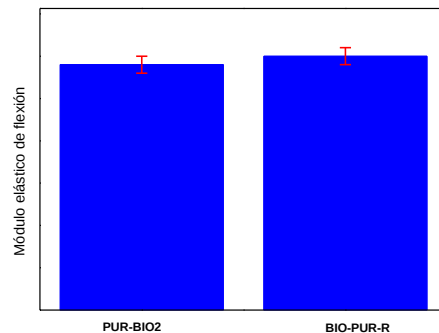
### ■ **BIO-PUR – circularidad**

Incorporación de monómeros obtenidos del PET altamente degradado en ambiente marino



## 6. Fin de vida / circularidad

- BIO-PUR – Incorporación del monómero**



## CONCLUSIONES GENERALES

- **Los PUR pueden ser una alternativa interesante** como matriz de composite.
- **Gracias a sistemas de catalizadores específicos** es posible conseguir la latencia deseada.
- Los BIO-PUR presentan curados rápidos y propiedades finales prometedoras.
- Sin embargo, **es necesario optimizar las formulaciones** con agentes de entrecruzamiento con el fin de mejorar las propiedades finales.
- Además, **se ha visto que sería viable integrar enlaces dinámicos en el BIO-PUR y monómeros obtenidos del reciclado del PET altamente degradado en ambiente marino**, aumentando su reciclabilidad / y circularidad por lo que se va a continuar trabajando en ese sentido.

# MUCHAS GRACIAS



**tecnal:a**

MEMBER OF BASQUE RESEARCH  
& TECHNOLOGY ALLIANCE

**MUCHAS  
GRACIAS**

