



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 773**

51 Int. Cl.:
B29C 70/54 (2006.01)
B32B 5/08 (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01)
B29C 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03356126 .7**
86 Fecha de presentación : **28.08.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1393884**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2004**

54 Título: **Nuevos productos compuestos y artículos moldeados obtenidos a partir de dichos productos.**

30 Prioridad: **30.08.2002 FR 02 10769**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **Hexcel Composites
Zone Industrielle La Plaine, Dagneux
01121 Montluel Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Gallet, Régis y
Wilhelm, Marie-France**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 301 773 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

Nuevos productos compuestos y artículos moldeados obtenidos a partir de dichos productos.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de los productos compuestos, utilizados más particularmente para la fabricación de piezas o artículos moldeados.

10 Los artículos moldeados compuestos, al mismo tiempo ligeros y robustos encuentran muchas aplicaciones, particularmente en la construcción aeronáutica, por ejemplo para el diseño de alas de aviones, en la construcción aeroespacial, naval, por ejemplo para la fabricación de mástiles o cascos de buques, en la construcción de automóviles o también en las industrias mecánica, eléctrica o en la fabricación de artículos deportivos, tales como esquís, raquetas de tenis o tablas de windsurf.

15 Una de las técnicas de fabricación de artículos moldeados consiste en utilizar preimpregnados constituidos por un refuerzo fibroso impregnado, generalmente de una resina que asocia un polímero termoendurecible y un agente reticulante, también llamado agente endurecedor y opcionalmente aditivos que sirven para mejorar las prestaciones del artículo moldeado obtenido.

20 Estos preimpregnados se colocan por pliegues en un molde, para obtener la forma deseada y se unen entre sí por reticulación del polímero termoendurecible.

25 Sin embargo, los preimpregnados son difíciles de almacenar a temperatura ambiente. En efecto, el hecho de que el refuerzo fibroso esté impregnado de una mezcla homogénea de polímero termoendurecible y de su agente reticulante implica a temperatura ambiente una reacción, por supuesto lenta, de reticulación de la resina termoendurecible.

30 De este modo, un inconveniente principal asociado a la utilización de dichos preimpregnados es que necesitan un almacenamiento en frío para minimizar la evolución de la resina durante el almacenamiento. Además, a menudo son necesarios procesos de control de la reacción de reticulación durante su realización para el diseño de piezas moldeadas. La consecuencia de esta evolución de la resina es que los preimpregnados deben utilizarse bastante rápidamente, so pena de volverse inutilizables. Por lo tanto se han buscado soluciones que proporcionen productos compuestos en los que la matriz de resina presente buenas características de almacenamiento a temperatura ambiente.

35 La patente US 3 666 615 describe la combinación de una capa de resina termoendurecible y de una capa de endurecedor en la que las dos capas están separadas por una película que, por lo tanto, impide cualquier contacto entre la resina y su endurecedor. La película está constituida por un material que se funde por calentamiento. De este modo, un aumento de la temperatura permite suprimir la barrera física constituida por la película, estableciendo contacto entre la capa de resina termoendurecible y la capa de endurecedor que entonces están en condiciones de reaccionar. En la capa de resina termoendurecible o en la capa de endurecedor se incluye una base fibrosa que juega el papel de refuerzo. Sin embargo, esta técnica requiere el empleo de una película de diferente naturaleza a la resina termoendurecible, lo que complica el sistema.

40 La Solicitud de Patente Europea publicada con el número EP 1 072 634 utiliza capas de materiales reactivos adyacentes, pero en este caso, no hay barrera física que separe la resina y su agente reticulante. Por lo tanto, la reacción de reticulación puede tener lugar en la unión de las capas, durante el almacenamiento.

45 Parece por lo tanto que las propuestas de la técnica anterior no son totalmente satisfactorias. En este contexto existe por lo tanto una necesidad de productos compuestos que comprendan por un lado, un armazón de refuerzo y por otro lado un sistema que tenga una resina termoendurecible que pueda sufrir una reacción de reticulación, debiendo presentar este producto una estabilidad satisfactoria a temperatura ambiente, facilitando de este modo su almacenamiento.

50 El producto, de acuerdo con la invención, debe elaborarse también de acuerdo con técnicas sencillas y debe ser fácil de emplear particularmente para el diseño posterior de piezas moldeadas.

55 Otro problema técnico que pretende resolver la invención es proporcionar un producto que sea fácilmente manipulable.

60 Otro objeto de la invención es proporcionar productos moldeables en los que puedan incorporarse aditivos químicos para optimizar las prestaciones de los artículos obtenidos a partir de dichos productos.

65 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un producto compuesto que comprende un refuerzo fibroso central, una capa a base de resina termoendurecible y una capa a base de agente endurecedor para la resina termoendurecible. La capa de resina termoendurecible se dispone sobre una de las caras grandes del refuerzo fibroso, la capa de agente endurecedor se dispone sobre la otra cara grande del refuerzo fibroso, constituyendo el refuerzo fibroso una barrera física entre la resina termoendurecible y su endurecedor.

De este modo, la invención utiliza un refuerzo fibroso seco como barrera para separar los reactivos dispuestos en cada una de sus caras. Basta con calentar y ejercer una presión sobre el producto de acuerdo con la invención,

ES 2 301 773 T3

realizándose el calentamiento a una temperatura suficiente para obtener la fusión de la resina termoendurecible y de su endurecedor y provocar su difusión en el interior del refuerzo fibroso. Además, durante la polimerización, el refuerzo seco juega el papel de mezclador estático en el molde para garantizar la total homogeneidad de la matriz termoendurecida obtenida. El refuerzo fibroso ofrece también pasajes para permitir que escapen los materiales volátiles creados durante la polimerización de la resina.

La presente invención también se refiere a un artículo compuesto, en particular un artículo compuesto moldeado, obtenido a partir de un producto compuesto definido anteriormente.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de dicho artículo compuesto, que comprende las siguientes etapas:

- se apilan diferentes productos compuestos de acuerdo con la invención,

- el apilamiento obtenido se mantiene a presión reducida, se somete a vibraciones para facilitar la difusión de la resina termoendurecible y de su endurecedor en el interior del refuerzo fibroso y después se calienta a una temperatura suficiente para asegurar la reticulación de la resina termoendurecible.

La invención también se refiere a otra variante de un procedimiento de fabricación, en la que el apilamiento obtenido se somete a una operación de termocompresión a una temperatura suficiente para asegurar la reticulación de la resina termoendurecible.

Diversas características más surgen de la descripción realizada a continuación en referencia a los dibujos adjuntos que muestran, como ejemplos no limitantes, realizaciones del objeto de la invención.

- la figura 1 es un corte parcial esquemático de un producto compuesto de acuerdo con la invención.

- las figuras 2 a 4 son cortes parciales esquemáticos, análogos a la figura 1, pero que ilustran otras variantes de realización del producto compuesto de acuerdo con la invención.

La figura 1 muestra que el producto compuesto, representado en su conjunto por la referencia (1), comprende un refuerzo fibroso (2), en forma general de placa, que comprende en una de sus caras grandes, por ejemplo (2a), una capa a base de resina termoendurecible (3). En su otra cara grande (2b), se dispone una capa a base de agente endurecedor (4), adaptado a la resina termoendurecible. El refuerzo fibroso se denomina central ya que está encajado en "sándwich" entre la capa de resina termoendurecible (3) y la capa de agente endurecedor (4). Al menos una parte del grosor del refuerzo está seca, es decir, libre de resina termoendurecible y de agente endurecedor y por lo tanto juega el papel de barrera física entre estos dos reactivos químicos. Debido a esto, el producto compuesto de acuerdo con la invención es estable a temperatura ambiente, no pudiendo ser activada la reacción de reticulación por el agente reticulante situado físicamente a distancia de la resina durante el almacenamiento. Además, el producto compuesto de acuerdo con la invención, se vuelve muy reactivo cuando se somete a una temperatura que provoca en primer lugar la licuefacción de la resina termoendurecible y de su agente endurecedor, que penetran en el interior del refuerzo y después la reacción de reticulación de la resina para obtener un sistema termoendurecido.

Las formas textiles típicas comprenden telas simples, telas tricotadas, telas sargadas y telas con armazón de satén. Como no tejido, podrá utilizarse por ejemplo esteras de fibras o filamentos cortados, esteras continuas o fieltros. También puede considerarse emplear napas de fibras sin contracción. El refuerzo fibroso (2) puede unirse en forma de esbozos con una sola capa o con múltiples capas. El porcentaje de apertura del refuerzo fibroso (2) debe ser suficiente para, por un lado, permitir el flujo de la resina termoendurecible y de su agente endurecedor en estado líquido y, por otro lado, permitir la eliminación de los productos volátiles creados durante la reacción de reticulación. Sin embargo, este porcentaje de apertura debe ser lo suficientemente reducido para, por un lado, evitar durante el almacenamiento la migración de los reactivos que puedan encontrarse en estado pastoso y, por otro lado, obtener una impregnación de las fibras y una mezcla suficientes en el refuerzo fibroso (2) después del calentamiento y presión. Ventajosamente, se seleccionará un índice de apertura inferior al 10% y preferiblemente inferior al 5%.

El refuerzo fibroso (2) puede ser a base de fibras sintéticas o naturales, por ejemplo de fibras de vidrio, carbono o aramida, pero la invención es particularmente apropiada para las fibras de vidrio y de carbono. También pueden considerarse sistemas de fibras híbridas o mezcladas. La utilización de fibras rotas o discontinuas selectivamente puede ser ventajosa para facilitar la colocación de los pliegues del producto de acuerdo con la invención y mejorar su aptitud para la conformación.

La masa superficial de las fibras en el refuerzo fibroso 2 está comprendida generalmente entre 80 y 4.000 g/m², preferiblemente entre 100 y 2.500 g/m² y en particular preferiblemente entre 150 y 2.000 g/m². El número de filamentos de carbono puede variar de 3.000 a 320.000, más preferiblemente de 12.000 a 160.000, de forma particularmente preferible de 24.000 a 80.000. Para los refuerzos de fibra de vidrio, son particularmente adecuadas fibras de 600 a 2.400 tex.

En la capa de resina (3), es posible utilizar resinas termoendurecibles líquidas o sólidas o sus mezclas, por ejemplo resinas epóxido, bis-maleimida, poliéster, éster vinílico o fenólico. Los sistemas de resinas preferibles son los

ES 2 301 773 T3

que presentan un flujo elevado a temperaturas cercanas a 60°C. Como ejemplo, con las resinas epóxido, es posible obtener viscosidades de resinas apropiadas mezclando proporciones apropiadas de resinas epóxido sólidas y líquidas disponibles en el mercado, incluyendo, si fuera necesario, disolventes reactivos como diglicidiléter de butanodiol o diglicidiléter de neopentilglicol. Existe una amplia gama de disolventes o diluyentes disponibles que varían según la funcionalidad y la estructura de la resina termoendurecible. Pueden mencionarse como diluyentes disponibles en el mercado los diglicidiléteres de alcoholes alifáticos o de polioles. También pueden obtenerse viscosidades de resina apropiadas utilizando mezclas de resinas de masa molecular muy elevada. En algunos casos, puede integrarse una tela de cañamazo ligero como el vidrio de estilo 104, es decir un tejido de vidrio ligero de 20 g/m² definido por el IPC (Institute of Printed circuits) en la capa de resina (3) para garantizar su integridad.

La resina termoendurecible representa típicamente del 30% al 45% en peso del peso total del producto compuesto de acuerdo con la invención y más preferiblemente del 35% al 40%.

La capa (4) contiene uno o más agentes endurecedores, también llamados catalizadores, agentes de polimerización o reticulantes que se seleccionan por ejemplo, en el caso de resina termoendurecible de tipo epóxido, entre cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos de ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazoles e hidracinas. Las bis-maleimidias se catalizan generalmente con trifenilfosfina e imidazoles. También pueden añadirse agentes acelerantes como el bisfenol S a los sistemas de polimerización de aminas de reactividad reducida, y las mezclas diciandiamidiurea. Como con la capa de resina, es posible utilizar una tela de soporte ligera. La resina y el endurecedor deben estar presentes en las proporciones estequiométricas correctas y en cantidad suficiente para dar un contenido del 30 al 45% de resina termoendurecida en el artículo obtenido después de la reticulación.

Una de las ventajas del producto compuesto (1) de acuerdo con la invención es que es posible situar los aditivos que modifican las prestaciones cerca de su punto de acción previsto. En efecto, es posible situar preferiblemente retardantes de llama en la superficie del producto compuesto (1) que constituirá la superficie del artículo moldeado fabricado posteriormente, en lugar de en toda la estructura. Los modificadores de prestaciones apropiados comprenden endurecedores como el Nylon, poliétersulfona, poliéterimida, retardantes de llama (como borato de zinc, polifosfato de amonio), polvo de sílice, agentes anti-putrefacción o anti-fúngicos como isotiazolinonas sustituidas (protección contra el moho), organoestaños y compuestos de cobre (aplicaciones marinas). Otros aditivos de prestaciones podrían incluir modificadores de flujo (por ejemplo sílices), pigmentos, colorantes, flexibilizantes, cargas/prolongadores, agentes humectantes, diluyentes, agentes anti-estáticos, promotores de adhesión, anti-oxidantes, estabilizadores frente a luz UV, aditivos de liberación de aire, agentes de extracción del molde e inhibidores de corrosión. Por lo tanto estos aditivos podrán incorporarse a la capa de resina (3) y/o a la capa de endurecedor (4) preferiblemente, cuando dicha capa constituye una de las superficies del producto (1) (llamada capa externa). Sean cuales sean los aditivos que se añaden, es importante asegurarse de que la viscosidad de la resina o del agente endurecedor siga siendo lo suficientemente reducida durante las etapas de polimerización y de consolidación. En efecto, su viscosidad obtenida después del calentamiento debe permitir su difusión en el refuerzo fibroso. En particular, es preferible que su viscosidad siga siendo inferior a 20.000 mPa.s a la temperatura de cocción.

El producto (1) de acuerdo con la invención se presenta generalmente en forma de una napa continua, es decir que las diferentes capas de refuerzo fibroso (2), de resina termoendurecible (3) y de endurecedor (4) están preconsolidadas. Este es el caso, por ejemplo, cuando la resina y su agente endurecedor presentan cierta adhesividad residual, también llamada "tack" que asegura la unión entre las diferentes capas. Este tipo de napa puede enrollarse fácilmente y después podrá presentarse en forma de rollo. Sin embargo, puede preverse que el producto 1 de acuerdo con la invención se presente en forma de láminas cortadas individuales, correspondientes a las capas consecutivas, únicamente preapiladas, sin unirse unas a otras.

Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto preferido de la invención, las propiedades adhesivas de la capa de resina (3) y de la capa de endurecedor (4) serán suficientes para mantener en posición a la capa fibrosa (2), sea cual sea el material del que esté formada. De acuerdo con una variante de realización, solamente el grosor central del refuerzo fibroso sigue seco, pudiendo las fibras situadas en los grosores externos, es decir a partir de las caras (2a) o (2b) del refuerzo fibroso, compactarse parcialmente en el interior de la capa de resina (3) o de endurecedor (4) para mejorar la adhesión. En otra alternativa, la capa fibrosa (2) puede mantenerse contra la capa de resina (3) o contra la capa de endurecedor (4), por medio de un adhesivo. Se entenderá que el adhesivo no impide el desplazamiento de la resina o del agente endurecedor en la capa fibrosa (2) durante la posterior producción de un artículo moldeado.

En una disposición alternativa, puede aplicarse un agente adhesivo y/o un aglutinante sobre una superficie o sobre las dos superficies del producto compuesto (1) de múltiples capas de acuerdo con la invención. El agente adhesivo/aglutinante se aplica preferiblemente en forma de revestimiento ligero. Típicamente, el agente adhesivo/aglutinante puede aplicarse en una cantidad del 0,5% al 7% de la masa de las fibras. La presencia de dicho agente favorecerá particularmente el mantenimiento del producto compuesto (1) en el interior de un molde en sus posteriores aplicaciones.

Son posibles muchas combinaciones de capas de refuerzo (2), de capas de resina (3) y de capas de endurecedor (4), siendo las únicas exigencias que exista siempre una alternancia entre capa de resina y capa de endurecedor y que estas capas estén separadas por un refuerzo fibroso, seco en al menos una parte de su grosor y que, debido a esto, establezca una barrera física entre dichos componentes reactivos. Es decir, que en las combinaciones previstas, nunca puede haber una capa de resina (3) adyacente a una capa de endurecedor (4). Por ejemplo, las capas externas pueden estar constituidas por dos capas de película de resina o dos capas de refuerzo o una capa de película de resina

ES 2 301 773 T3

y una capa de refuerzo. Por ejemplo, la capa de resina termoendurecible (3) y/o la capa de agente endurecedor (4) esta recubierta por un refuerzo fibroso externo que preferiblemente está libre de resina termoendurecible o de agente endurecedor respectivamente, al menos en su grosor externo. Es decir que una de las superficies externas o incluso las dos, del producto compuesto (2) está constituida por una capa de fibras secas.

5 Cuando el producto compuesto de la presente invención comprende dos capas fibrosas unidas a las caras opuestas de la capa de resina, las capas fibrosas pueden orientarse en la misma dirección o en direcciones diferentes. En particular, la orientación de las fibras de las películas del material en sándwich puede ser 0°, 90°, 0°/90° ± 45° o casi isotrópicas o 0°/+45°/-45°.

10 Los procedimientos para depositar la resina y el agente endurecedor los conoce bien el especialista en la técnica. Estos comprenden, aunque sin limitación, el revestimiento con cuchilla o rodillo, revestimiento con rodillo invertido, la pulverización de polvo y el depósito electrostático. Es posible modificar el grado de impregnación del refuerzo para cada combinación de sistema de resinas, siempre que el compuesto acabado comprenda al menos un grosor seco de refuerzo fibroso que juegue el papel de separador.

15 La capa de resina termoendurecible (3) y la capa de agente endurecedor (4) pueden presentarse por lo tanto en forma de película adherente, de preimpregnado o de pasta. En el caso en el que la superficie externa del producto (1) está constituida por una capa de resina termoendurecible o de endurecedor en forma de pasta, podrá preverse ventajosamente, como se muestra en la figura 2, recubrir esta pasta con una película o papel protector (5) ó (6) que asegure su coherencia. La presencia de dicha película, que se retirará antes de emplear el producto (1), también permite facilitar su manipulación.

20 La capa de resina termoendurecible y/o de endurecedor también puede obtenerse a partir de un polvo cuyos granos se han amalgamado después de reblandecerlos.

La presente invención también se refiere a artículos compuestos, en particular artículos moldeados a partir de productos 1 de acuerdo con la invención.

30 Para obtener un aspecto superficial mejorado para el artículo moldeado, es preferible disponer el producto compuesto (1) de modo que un grosor seco del refuerzo fibroso se sitúe contra la superficie del molde. En efecto, colocando de este modo un producto compuesto (1) de acuerdo con la invención que presenta un refuerzo fibroso externo (2b) situado sobre la capa de resina termoendurecible (3) o sobre la capa de agente endurecedor (4) y cuyo grosor situado en la superficie del producto (1), llamado grosor externo, está seco, se obtiene un artículo moldeado que presenta una superficie de gran calidad prácticamente libre de agujeros de alfiler o de porosidad superficial.

35 Los productos compuestos (1) de acuerdo con la invención pueden utilizarse para el moldeo de una amplia gama de productos o artículos compuestos moldeados. Los ejemplos comprenden los productos utilizados en la industria marina como los cascos de barcos, mástiles, estacas, en la industria aeroespacial como piezas de fuselaje, en la industria del motor como piezas para carrocería para automóviles, furgonetas y camiones, en la industria deportiva como tablas de surf, tablas de windsurf, esquíes, bicicletas y palos de hockey y los utilizados en otras industrias como herramientas compuestas, tubos compuestos y palas de turbina como las utilizadas en los aerogeneradores.

40 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de dichos artículos compuestos moldeados en el que el producto compuesto (1) se sitúa en un molde y después se polimeriza.

Podrán utilizarse uno o más productos compuestos de acuerdo con la presente invención, opcionalmente en asociación con materiales de moldeo convencionales, tales como preimpregnados.

50 En un molde se apilan diferentes productos compuestos (1) de acuerdo con la invención, respetando preferiblemente la alternancia entre las capas de resina termoendurecible y de endurecedor. El apilamiento obtenido se mantiene después a presión reducida, se somete a vibraciones para facilitar la difusión de la resina termoendurecible y de su endurecedor en el interior del refuerzo fibroso (2) y después se calienta a una temperatura suficiente para asegurar la reticulación de la resina termoendurecible. De acuerdo con otra alternativa, la reticulación podrá realizarse por termocompresión. Es ventajoso realizar la etapa de reticulación a presión reducida, para favorecer la eliminación de las sustancias volátiles liberadas.

55 La mezcla, la consolidación y la polimerización de la matriz termoendurecida pueden realizarse de diferentes maneras: polimerización a 5-15 bares en una prensa con moldes emparejados, polimerización en bolsa al vacío con vibraciones por rodillos, ultrasonidos y análogos. Las vibraciones que pueden producirse a temperatura ambiente o durante las etapas iniciales de la polimerización favorecen la consolidación del flujo de resina en las capas y la retirada del aire atrapado. El ciclo de polimerización viene impuesto por la formulación de la matriz específica. Es deseable seleccionar un programa de polimerización gracias al cual la temperatura se mantenga en un punto en el que la viscosidad de la resina es baja.

60 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no tienen en absoluto carácter limitante.

ES 2 301 773 T3

LY 1556: resina epóxido líquida sin disolvente: diglicidiléter de bisfenol A comercializado por “Vantico AG”, viscosidad: 9.500-12.000 mPa.s a 25°C.

5 LY 5052: resina epóxido líquida sin disolvente, viscosidad: 1.000-1.500 mPa.s a 25°C, densidad a 25°C: 1,17 g/cm³, punto de inflamabilidad \geq 140°C comercializado por Vantico AG.

HY 5052: endurecedor líquido sin disolvente mezcla de poliamidas, viscosidad: 40-60 mPa.s a 25°C, densidad a 25°C: 0,94 g/cm³, punto de inflamabilidad \geq 110°C comercializado por Vantico AG.

10 GT 6071: resina epóxido sólida, F = 70-75°C, viscosidad a 25°C (en una solución al 40% de butilcarbitol): 160-190 mPa.s; índice de epóxido: 2,15-2,22 equivalentes/kg: equivalente de epóxido: 450-465 g/equivalente; densidad a 25°C: 1,18; punto de inflamabilidad \geq 200°C comercializado por Vantico AG.

Curimid NB: 1-bencil-2-metilimidazol, comercializado por Borregaard Industries Ltd.

15 Ejemplo 1

Se realiza un producto compuesto (1) de acuerdo con la figura 3 con la siguiente estructura de múltiples capas: una capa (2₂) de tela de vidrio (tejidos de satén de 8 comercializado con la referencia 7781 por HEXCEL FABRICS) de masa superficial 303 g/m², recubierta por una capa (3) de resina termoendurecible LY1556, recubierta por un segundo refuerzo fibroso (2₁), idéntico al primero (2₂), recubierta a su vez por una capa (4) de agente endurecedor HY 5052. El contenido de resina termoendurecible antes de la polimerización es de aproximadamente el 43% en peso. La formulación es LY 5052 (72,5%), HY 5052 (27,5%).

25 Se construye un estratificado mediante apilamiento de cinco productos compuestos (1) de acuerdo con el ejemplo 1. Se aplican algunas vibraciones a temperatura ambiente. La reacción de polimerización se realiza durante 12 horas a 80°C a presión reducida. El estratificado obtenido presenta un aspecto satisfactorio, es de color verde pálido y los componentes se han mezclado completamente.

30 Ejemplo 2

Se realiza un producto compuesto (1) con la siguiente estructura de múltiples capas: capa (2₂) de tela de vidrio (comercializada con la referencia 7781) de masa superficial 303 g/m², recubierta por una capa (4) de agente endurecedor Curimid NB que incorpora un cañamazo ligero de 20 g/m², recubierta por un segundo refuerzo fibroso (2₁), idéntico al primero (2₂), recubierta a su vez por una capa (3) de resina termoendurecible a base de LY 1556 y GT 6071. La formulación es LY 1556 (64,4%), GT 6071 (27,6%) y Curimid NB (8,0%).

40 El contenido de resina termoendurecible antes de la polimerización es de aproximadamente el 44% en peso. El producto compuesto (1) presenta una buena adhesividad y un buen flujo.

Se construye un estratificado mediante apilamiento de cuatro productos compuestos (1) de acuerdo con el ejemplo 2. Se aplican algunas vibraciones a 50°C. La reacción de polimerización se realiza durante 4 horas a 80°C a presión reducida. El estratificado obtenido presenta un aspecto satisfactorio, es de color oscuro.

45 Ejemplo 3

Se realiza un producto compuesto (1) de acuerdo con la figura 4 con la siguiente estructura de múltiples capas: capa (3₂) de resina termoendurecible a base de LY 1556 y GT 6071, recubierta por una capa (2₂) de tela de vidrio (comercializada con la referencia 7781) de masa superficial 303 g/m², recubierta por una capa (4) de agente endurecedor Curimid NB que incorpora un cañamazo (7) ligero de 20 g/m², recubierta por un segundo refuerzo fibroso (2₁), idéntico al primero (2₂), recubierta a su vez por una capa (3₁) de resina termoendurecible a base de LY 1556 y GT 6071. La formulación es LY 1556 (64,4%), GT 6071 (27,6%) y Curimid NB (8,0%).

55 El contenido de resina termoendurecible antes de la polimerización es de aproximadamente el 44% en peso. El producto compuesto (1) presenta una buena adhesividad y un buen flujo.

Se construye un estratificado mediante apilamiento de cuatro productos compuestos (1) de acuerdo con el ejemplo 3. Se aplican algunas vibraciones a 50°C. La reacción de polimerización se realiza durante 2,5 horas a 80°C a presión reducida. El estratificado obtenido presenta un aspecto satisfactorio, es de color caramelo.

60

65

ES 2 301 773 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto compuesto (1) que comprende un refuerzo fibroso central (2), una capa a base de resina termoendurecible (3) y una capa a base de agente endurecedor (4) para la resina termoendurecible, **caracterizado** porque la capa a base de resina termoendurecible (3) se dispone sobre una de las caras grandes (2a) del refuerzo fibroso (2), la capa a base de agente endurecedor (4) se dispone sobre la otra cara grande (2b) del refuerzo fibroso (2), constituyendo el refuerzo fibroso (2) una barrera física entre la resina termoendurecible y su endurecedor.
- 10 2. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque al menos una parte del grosor del refuerzo fibroso (2) está libre de resina termoendurecible y de agente endurecedor.
3. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) está recubierta por un refuerzo fibroso externo (2₂).
- 15 4. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque el refuerzo fibroso externo (2₂) está libre de resina termoendurecible, al menos en su grosor externo.
- 20 5. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de agente endurecedor (4) está recubierta por un refuerzo fibroso externo (2₂).
6. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el refuerzo fibroso externo (2₂) está libre de agente endurecedor.
- 25 7. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) y la capa de agente endurecedor (4) están las dos recubiertas por un refuerzo fibroso externo (2₂).
8. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque los dos refuerzos externos (2₂) están libres de resina termoendurecible y de agente endurecedor, al menos en su grosor externo.
- 30 9. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) se presenta en forma de película adherente.
10. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) se presenta en forma de preimpregnado.
- 35 11. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) se presenta en forma de pasta.
- 40 12. Producto compuesto (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 5 ó 6, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) se presenta en forma de pasta recubierta por una película o papel protector (5) que asegura su coherencia.
- 45 13. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (3) se obtiene a partir de un polvo cuyos granos se han amalgamado después de reblandecerlos.
14. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el agente endurecedor (4) se presenta en forma de película adherente.
- 50 15. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el agente endurecedor (4) se presenta en forma de preimpregnado.
16. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el agente endurecedor (4) se presenta en forma de pasta.
- 55 17. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque el agente endurecedor (4) se presenta en forma de pasta recubierta por una película o papel protector (6) que asegura su coherencia.
- 60 18. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el agente endurecedor se obtiene a partir de un polvo cuyos granos se han amalgamado después de reblandecerlos.
19. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el refuerzo fibroso (2) está constituido por hilos unidireccionales.
- 65 20. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el refuerzo fibroso (2) está constituido por un tejido.

ES 2 301 773 T3

21. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el refuerzo fibroso (2) está constituido por un no tejido.

5 22. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el refuerzo fibroso (2) es de fibras sintéticas o naturales, por ejemplo de fibras de carbono, vidrio o aramida.

23. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque la resina termoendurecible se selecciona entre las resinas epoxi, poliéster, viniléster, bismaleimida, fenólica o sus mezclas.

10 24. Producto compuesto (1) de acuerdo con la reivindicación 23, **caracterizado** porque la capa de resina termoendurecible (4) contiene además un disolvente, como éteres glicídicos, alcoholes alifáticos y polioles, en particular butanodiolglicidiléter o neopentilglicoldiglicidiléter.

15 25. Producto compuesto (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el agente endurecedor se selecciona entre cianoguanidinas, aminas alifáticas y aromáticas, anhídridos de ácido, ácidos de Lewis, ureas sustituidas e hidracinas.

20 26. Artículo compuesto obtenido a partir de un producto compuesto (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

27. Artículo compuesto moldeado obtenido a partir de un producto compuesto (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

25 28. Procedimiento de fabricación de un artículo compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 26 ó 27, que comprende las siguientes etapas:

- se apilan diferentes productos compuestos (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 25,
- el apilamiento obtenido se mantiene a presión reducida, se somete a vibraciones para facilitar la difusión de la resina termoendurecible y de su endurecedor en el interior del refuerzo fibroso y después se calienta a una temperatura suficiente para asegurar la reticulación de la resina termoendurecible.

30 29. Procedimiento de fabricación de un artículo compuesto de acuerdo con la reivindicación 26 ó 27, que comprende las siguientes etapas:

- se apilan diferentes productos compuestos (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 25,
- el apilamiento obtenido se somete a una operación de termocompresión a una temperatura suficiente para asegurar la reticulación de la resina termoendurecible.

35 40 30. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28 ó 29, **caracterizado** porque la reacción de reticulación se realiza a presión reducida.

45

50

55

60

65

