

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 431**

51 Int. Cl.:

C08G 8/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08K 7/28 (2006.01)

C08L 61/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2013 PCT/FR2013/053141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096685**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13820820 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2023 EP 2935382**

54 Título: **Composición que comprende una resina fenólica, material compuesto que comprende tal composición y procedimiento de preparación de un material compuesto**

30 Prioridad:

18.12.2012 FR 1262251

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2023

73 Titular/es:

**SEGUIN, PASCAL (33.3%)
188 Route Nationale 10
78310 Coignieres, FR;
SERVOUSE, JEAN-LOUP (33.3%) y
BOUILLON, HUBERT (33.3%)**

72 Inventor/es:

**SEGUIN, PASCAL;
SERVOUSE, JEAN-LOUP y
BOUILLON, HUBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 952 431 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

Composición que comprende una resina fenólica, material compuesto que comprende tal composición y procedimiento de preparación de un material compuesto

5 La invención se refiere a una composición que comprende una resina fenólica. La invención se refiere también a un material compuesto tipo sándwich que comprende tal composición y a un procedimiento de preparación de tal material compuesto tipo sándwich.

10 La fiabilidad de los materiales utilizados en el campo del mobiliario y el equipamiento, y más aún en la construcción aeronáutica, marítima o ferroviaria, es fundamental en términos de seguridad. En particular, las propiedades mecánicas y de resistencia al fuego deben ser máximas, al tiempo que limitan la masa de cada elemento estructural o funcional.

15 Se sabe que los materiales a base de resina fenólica presentan una muy buena resistencia al calor y al fuego, son autoextinguibles y no desprenden humos tóxicos. Sin embargo, estos materiales son actualmente muy poco utilizados teniendo en cuenta sus numerosos inconvenientes en la implementación, en particular su escasa capacidad de conformado y su tendencia a la formación de espuma, en beneficio, por ejemplo, de las resinas epoxi cuyas propiedades de resistencia al fuego son claramente inferiores.

20 Se conoce del documento RU 2186799 un material compuesto de polímero endurecible en frío que comprende un fenoplasto de resol, un endurecedor, un plastificante y microesferas huecas. Según el documento RU 2186799, son necesarias de 15 a 25 partes en peso de plastificante y de 40 a 50 partes en peso de microesferas huecas por cada 100 partes en peso de fenoplasto de resol. Un material según el documento RU 2186799 comprende así del 24 al 29% en peso de microesferas huecas y del 9 al 15% en peso de plastificante con respecto al peso total de dicho material.

25 Sin embargo, la adición de tales proporciones de un plastificante reduce considerablemente la resistencia al fuego del material compuesto de polímero preparado. Además, tal formulación no permite evitar la formación de espuma de la resina fenólica, lo que dificulta la utilización del material para aplicaciones en materiales de altas prestaciones tales como los materiales destinados al campo aeronáutico. De hecho, la formación de espuma puede deformar los materiales en los que o en contacto con los que se utiliza y la espuma formada tiene propiedades mecánicas muy débiles, incluso en presencia de cargas de microesferas huecas.

El documento US 3.655.609 describe la utilización de una composición a base de resina para la fabricación de elementos resistentes al desgaste que se pueden aplicar al revestimiento de frenos y de embrague.

30 El documento GB 2 359 085 expone la utilización de resinas fenólicas para concebir un material de aislamiento térmico. A estos efectos, la resina fenólica comprende cargas seleccionadas entre los sulfatos de metales alcalinotérreos, los óxidos de metales alcalinotérreos y los minerales seleccionados entre los cristales de sílice, la mica, las rocas ígneas y los minerales derivados de las rocas ígneas.

35 Otra aplicación de las resinas se describe en el documento DE 10 2006 044 486 que enseña cómo producir un material de relleno con la ayuda de una resina epoxi y de microesferas de vidrio, estas últimas con un revestimiento superficial eléctricamente conductor.

El documento DE 41 35 678 describe materiales intumescentes que se expanden en caso de alta temperatura, estos materiales comprenden del 10 al 60% en peso de grafito, del 5 al 25% en peso de un aglutinante polimérico y del 0,5 al 5% en peso de microesferas huecas.

40 Además, los documentos JP 2011 214269, JP 2011 241268 y JP 2011 241267 describen cargas de vidrio cuya superficie exterior está tratada para aumentar la adhesión entre las cargas de vidrio y una resina fenólica en la que se añadirían las cargas de vidrio.

En este contexto, la invención pretende paliar estos inconvenientes y proponer una composición que permita:

- 45 – reforzar mecánicamente un material compuesto tipo sándwich, en particular durante el mecanizado o la reparación de un panel hecho de material compuesto tipo sándwich,
- evitar la formación de espuma por la resina fenólica,
- mejorar la resistencia al fuego y disminuir la inflamabilidad de un material compuesto tipo sándwich,
- disminuir las emanaciones de humos tóxicos de un material compuesto tipo sándwich en caso de incendio,
- 50 – reforzar localmente la resistencia mecánica y la resistencia al fuego de las extremidades de un panel de material compuesto tipo sándwich,

- ensamblar varios paneles sándwich de material compuesto entre ellos,
- fijar un inserto metálico dentro de dicho material compuesto tipo sándwich.

Para ello, la invención se refiere a una composición que comprende:

- al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas,
- 5 - partículas formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm,

caracterizada por que comprende entre un 34% y un 50% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso total de dicha composición.

- Además, ventajosamente y según la invención, tal composición está desprovista de catalizador de dicho aglutinante. Por lo tanto, la invención se refiere también a una composición que consiste en:

- 55% a 66% de al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas,
- 34% a 50% en peso de partículas formadas por al menos un sólido pulverulento con respecto al peso total de dicha composición, seleccionándose dicho sólido pulverulento entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm.

- 15 En particular, la invención se refiere a una composición que comprende:

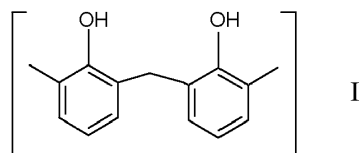
- al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas,
- partículas de resina fenólica en forma de sólido pulverulento, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm,

- 20 caracterizado por que comprende entre un 34% y un 50% en peso de partículas de resina fenólica respecto al peso total de dicha composición.

- En efecto, los inventores han constatado con sorpresa que es posible incorporar tal porcentaje en peso de un sólido pulverulento en una composición a base de resina fenólica sin degradar las propiedades finales de la resina fenólica y en particular la resistencia al fuego. Además, la incorporación de tal porcentaje en peso de al menos un material pulverulento en una composición a base de resina fenólica permite evitar la formación de espuma de la resina fenólica y así evitar la disminución de las propiedades físico-químicas y mecánicas como así como la eventual deformación de los materiales en contacto con él debido al aumento de volumen provocado por la formación de espuma. Actualmente no existe ninguna explicación científica que permita explicar con certeza tal resultado. Por el contrario, se podría incluso haber pensado que la adición de un sólido pulverulento a una composición a base de resina fenólica tendría más bien como consecuencia amplificar esta formación de espuma.

- 30 A lo largo del texto, se entiende por "resina fenólica" cualquier compuesto precursor de un material polímero que comprende al menos un grupo fenol, o, más particularmente, cualquier polímero que comprende al menos un grupo fenol.

En particular, una resina fenólica utilizada en una composición según la invención comprende al menos un grupo de fórmula química (I) siguiente:



A lo largo del texto, se entiende por "resina fenólica polimerizada" cualquier material polímero de fórmula química (I) al menos parcialmente reticulado, es decir que forma una red tridimensional (polímero termoendurecible).

Ventajosamente y según la invención, las resinas fenólicas se obtienen por policondensación de formaldehído (formol) y fenol y/o un derivado fenólico. Dicho derivado fenólico se elige entre cresol, resorcinol, xilenol y sus mezclas.

- 40 Una composición según la invención puede comprender cualquier tipo o tipos de resina fenólica como aglutinante para las partículas pulverulentas de sólido o sólidos pulverulentos. La proporción de resina o resinas fenólicas está íntimamente ligada a la proporción de sólido o sólidos pulverulentos. Ventajosamente y según la invención, dicha composición comprende entre un 50% y un 66% en peso de dicho aglutinante con respecto al peso total de dicha composición, y en particular entre un 55% y un 65% en peso de dicho aglutinante con respecto al peso total de dicha

composición. Así, una composición según la invención necesita sólo unos pocos ingredientes, es decir al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas y al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas.

- 5 Cada aglutinante tiene una viscosidad adaptada para permitir una mezcla sustancialmente homogénea con las partículas de sólido o sólidos pulverulentos. Ventajosamente y según la invención, el aglutinante utilizado tiene una viscosidad comprendida entre 50 mPa.s y 500 mPa.s, en particular una viscosidad comprendida entre 150 mPa.s y 350 mPa.s.

- 10 La proporción de sólido pulverulento en una composición según la invención está adaptada para mejorar la resistencia al fuego de una composición según la invención limitando o disminuyendo la masa volumétrica (o densidad) de la composición y permitiendo la obtención de una composición que tiene una consistencia adaptada para todo tipo de aplicaciones (antes de la polimerización completa) y buenas propiedades mecánicas (después de la polimerización). Una composición según la invención comprende una proporción relativamente importante de sólido pulverulento, en particular entre un 34% y un 50% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso total de dicha composición. En particular, ventajosamente y según la invención, dicha composición comprende entre un 35% y un 47% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso total de dicha composición, y en particular entre un 37% y un 45% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso total de dicha composición.

- 20 Una composición según la invención tiene una relación másica de sólido pulverulento/aglutinante (o sólido o sólidos pulverulentos/resina o resinas fenólicas) comprendida entre 0,55 y 0,9. En particular, ventajosamente y según la invención, dicha composición tiene una relación másica de sólido pulverulento/aglutinante (o sólido pulverulento/resina fenólica) comprendida entre 0,6 y 0,9, en particular comprendida entre 0,6 y 0,75. En otras palabras, ventajosamente y según la invención, dicha composición comprende entre un 60% y un 90% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso de dicho aglutinante. En particular, dicha composición comprende entre un 60% y un 75% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso de dicho aglutinante (es decir, de resina fenólica).

- 25 Por lo tanto, una composición según la invención comprende también, además de al menos un aglutinante, partículas formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas.

En particular, dichas partículas formadas a partir de al menos un sólido pulverulento están adaptadas para mejorar la resistencia al fuego de una composición según la invención. Por lo tanto, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento pueden estar formadas por al menos un material seleccionado del grupo formado por el vidrio, los polímeros y la sílice (óxido de silicio).

- 30 Dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento pueden adoptar cualquier forma, estando adaptadas para poder formar una mezcla sustancialmente homogénea con el o los aglutinantes. Las partículas formadas por al menos un sólido pulverulento pueden tener, por ejemplo, forma de perlas, cubos, tubos, varillas o incluso hilos o filamentos, huecos o sólidos. Ventajosamente y según la invención, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento son partículas huecas, preferiblemente en su mayor parte al menos sustancialmente esféricas.

- 35 En particular, ventajosamente y según la invención, el sólido pulverulento se elige entre las partículas poliméricas. Todos los tipos de partículas poliméricas se pueden utilizar como sólido pulverulento, en particular partículas formadas a partir de al menos un polímero, en particular a partir de al menos un polímero termoendurecible. Ventajosamente y según la invención, dichas partículas poliméricas se eligen entre las partículas poliméricas ignífugas o que tienen una resistencia mejorada al fuego o a las altas temperaturas.

- 40 Ventajosamente y según la invención, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento se eligen entre las partículas de resina fenólica. Ventajosamente y según la invención, dichas partículas poliméricas se eligen entre partículas a base de resina fenólica. Ventajosamente y según la invención, la composición comprende al menos un 10% en peso de partículas de resina fenólica, en forma de sólido pulverulento, con respecto al peso total de dicha composición. Una composición según la invención que comprende partículas de resina fenólica en forma de sólido pulverulento tiene una masa volumétrica menor que con otras partículas tales como el vidrio y tiene también una mejor resistencia al fuego.

En particular, ventajosamente y según la invención, el sólido pulverulento se elige entre las partículas de sílice, en particular las partículas de sílice pirogénica, las partículas de sílice precipitada o también las partículas denominadas de humos de sílice.

- 50 Además, por supuesto, es posible utilizar, como material pulverulento, una mezcla de partículas seleccionadas entre el vidrio, los polímeros y la sílice. En una variante de realización particularmente ventajosa de una composición según la invención, dicho material pulverulento comprende al menos partículas de vidrio y partículas poliméricas, en particular partículas de resina fenólica. Una composición según la invención comprende, por ejemplo, entre un 10% y un 30% de partículas de resina fenólica y entre un 4% y un 40% de partículas formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas.

Ventajosamente y según la invención, dichas partículas tienen un tamaño medio (o diámetro equivalente esférico

medio) inferior a 1 mm. Además, ventajosamente y según la invención, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento tienen un diámetro medio comprendido entre 20 μm y 200 μm , en particular comprendido entre 40 μm y 150 μm . El diámetro medio de las partículas se puede medir por tamizado o por difracción láser. El diámetro medio de las partículas se mide preferiblemente por tamizado.

- 5 Ventajosamente y según la invención, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento tienen una densidad aparente comprendida entre 0,05 y 0,7. En particular, ventajosamente y según la invención, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento tienen una densidad aparente comprendida entre 0,1 y 0,6, y más particularmente entre 0,1 y 0,4. De este modo, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento permiten reducir la densidad (y la masa volumétrica) de la composición según la invención.
- 10 A lo largo del texto, se entiende por densidad aparente la densidad de un sólido pulverulento a granel, es decir, la masa volumétrica aparente de dicho sólido pulverulento (masa de dicho material pulverulento/volumen ocupado por esta masa) sobre la masa volumétrica del agua pura a 4 °C. Preferiblemente, la densidad aparente de un sólido pulverulento se mide conforme a la norma ISO 3923/2.
- 15 La utilización de partículas que tienen una densidad aparente tan baja que permite disminuir la masa volumétrica de una composición según la invención, teniendo dichas partículas una densidad inferior a la de la o las resinas fenólicas utilizadas como aglutinante. Tales partículas que tienen una baja densidad permiten además limitar considerablemente el aumento de peso de las piezas de material compuesto tipo sándwich en las que se añade la composición según la invención.
- 20 Así, ventajosamente y según la invención, una composición según la invención tiene una densidad comprendida entre 0,15 y 0,9, en particular entre 0,2 y 0,7, y más particularmente entre 0,4 y 0,6 (antes o después de una etapa de polimerización).
- Por otra parte, una composición según la invención necesita sólo unos pocos ingredientes y es simple y rápida de preparar a escala industrial.
- 25 Así, en particular, ventajosamente y según la invención, dicha composición está desprovista de plastificante. Los plastificantes son compuestos fácilmente inflamables y la utilización de plastificantes tiene el inconveniente de disminuir significativamente la resistencia al fuego. A lo largo del texto, se entiende por "plastificante" cualquier compuesto de volatilidad baja o insignificante añadido a un material polímero para reducir las interacciones entre las cadenas de polímero y reducir la temperatura de transición vítrea de un polímero.
- 30 Teniendo en cuenta la ausencia de adición de otros compuestos tales como plastificantes, la resistencia al fuego de una composición según la invención no es, por lo tanto, susceptible de ser alterada.
- Sin embargo, una composición según la invención puede comprender opcionalmente uno o varios aditivos u otras cargas tales como partículas minerales (por ejemplo, óxidos, carbonatos, boratos, silicatos o incluso polvo de mármol). En particular, dichos aditivos y cargas se eligen entre los aditivos y las cargas que no son susceptibles de disminuir la resistencia al fuego de una composición según la invención. En particular, una composición según la invención comprende menos del 10% en peso, y en particular menos del 5% en peso, de dichos aditivos o cargas (distintas de las partículas formadas por al menos un sólido pulverulento) con respecto al peso total de dicha composición.
- 35 Además, no es obligatoriamente necesario añadir a la composición según la invención un catalizador (o un endurecedor) de la reacción de polimerización de la resina fenólica. Sin embargo, tal catalizador se puede utilizar cuando, por ejemplo, es necesario controlar con precisión la duración y/o la temperatura de polimerización de la resina fenólica o acelerar dicha polimerización. Ventajosamente y según la invención, dicha composición comprende del 1% al 12% en peso, en particular del 2% al 8% en peso, de un catalizador con respecto al peso total de la composición.
- 40 Dicho catalizador se elige entre los compuestos catalizadores de la reacción de policondensación de resinas fenólicas. Ventajosamente y según la invención, dicho catalizador se elige entre las mezclas de ácidos. En particular, ventajosamente y según la invención, dicho catalizador comprende al menos un ácido xileno sulfónico y al menos un ácido fosfórico.
- 45 Dicho catalizador se elige entre los compuestos catalizadores de la reacción de policondensación de resinas fenólicas. Ventajosamente y según la invención, dicho catalizador se elige entre las mezclas de ácidos. En particular, ventajosamente y según la invención, dicho catalizador comprende al menos un ácido xileno sulfónico y al menos un ácido fosfórico.
- Ventajosamente y según la invención, dicha composición está desprovista de catalizador (y endurecedor) de la resina fenólica. Esto tiene la ventaja de evitar tener que manipular catalizadores o endurecedores cuya manipulación e implementación necesitan precauciones particulares con respecto a los operadores. Esto evita también una reducción significativa en la vida de la composición que comprende la resina fenólica una vez que se le ha añadido el catalizador.
- 50 La invención se refiere también a un material compuesto tipo sándwich que comprende al menos un material alveolar que tiene cavidades, estando dicho material alveolar dispuesto entre al menos dos revestimientos exteriores, estando cada revestimiento exterior formado por al menos un material compuesto que comprende al menos un refuerzo en forma de fibras y al menos un material polímero, denominado matriz de polímero, dentro del cual se extienden las fibras, caracterizado por que comprende una composición según la invención dispuesta dentro de al menos una parte de las cavidades de dicho material alveolar.
- 55

Una composición según la invención se puede utilizar para cualquier tipo de material compuesto. En particular, ventajosamente y según la invención, dicho material alveolar se elige entre los materiales que tienen una estructura de nido de abeja.

5 La invención se extiende a un procedimiento de preparación de un material, denominado material compuesto tipo sándwich, que comprende al menos un material alveolar que tiene cavidades dispuestas entre al menos dos revestimientos exteriores, estando cada revestimiento exterior formado por al menos un material compuesto que comprende al menos un refuerzo en la forma de fibras y al menos un material polimérico, denominado matriz de polímero, dentro del cual se extienden las fibras, en el que:

- se prepara una composición que comprende:
 - 10 – al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas,
 - 34 % a 50% en peso de partículas formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas, con respecto al peso total de la composición, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm,
 - se dispone dicha composición dentro de al menos una parte de las cavidades de dicho material alveolar,
 - 15 ○ se realiza la polimerización de dicho aglutinante a una temperatura comprendida entre 110 °C y 250 °C.

Así, una composición según la invención puede ser utilizada en cualquier material compuesto tipo sándwich como composición de relleno o de refuerzo local (bordes de un panel, unión entre dos paneles, etc.).

Además, un material compuesto tipo sándwich que comprende una composición según la invención tiene una resistencia al fuego mejorada. Un material compuesto tipo sándwich según la invención tiene también propiedades mejoradas de barrera contra el fuego y de aislamiento térmico.

En particular, tal material compuesto tipo sándwich tiene muy buenos resultados en ensayos de resistencia al fuego tales como los ensayos que consisten en exponer una parte de dicho panel a una llama, tal como una llama formada por un mechero Bunsen, por ejemplo durante 60 segundos. En efecto, los inventores han observado que las partes de dicho panel cuyas cavidades están rellenas de una composición según la invención tienen una mejor resistencia al fuego que las partes de dicho panel cuyas cavidades no están rellenas de una composición según la invención (para un mismo panel).

Un material compuesto tipo sándwich que comprende una composición según la invención tipo sándwich también presenta muy buenos resultados en los ensayos de liberación de calor del tipo OSU (Universidad del Estado de Ohio, EE. UU.) durante los cuales el material se expone a una fuente de calor radiante.

30 Ventajosamente y según la invención, se rellena al menos una parte de las cavidades de dicho material alveolar con dicha composición.

Ventajosamente y según la invención, después de haber dispuesto la composición, en el lugar deseado, dentro de las cavidades de dicho material alveolar, dicho material compuesto tipo sándwich se somete a una etapa de polimerización que permite el endurecimiento de la resina fenólica y eventualmente de la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto tipo sándwich.

Así, ventajosamente y según la invención, se somete a continuación dicho material compuesto tipo sándwich a una temperatura comprendida entre 15 °C y 250 °C, en particular entre 120 °C y 180 °C, y a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 3 MPa, y en particular entre 100.000 Pa y 700.000 Pa.

40 También es posible realizar la etapa de calentamiento (polimerización) del aglutinante, y en su caso de la matriz de polímero de dicho material compuesto, al vacío, es decir en particular a una presión comprendida entre 0,0001 Pa y 1.000 Pa, y en particular a una presión de entre 10 Pa y 100 Pa. El vacío se forma generalmente con la ayuda de una bomba de vacío conectada a una bolsa de vacío en la que se dispone el material que se va a polimerizar.

En un autoclave, es así posible disponer el material que se va a polimerizar al vacío y, además, aplicar una presión exterior al material (en el recinto del autoclave) superior a la presión atmosférica.

45 Ventajosamente y según la invención, se realizan simultáneamente una polimerización de dicho aglutinante y una polimerización de la matriz de polímero de dicho material compuesto a una temperatura comprendida entre 110 °C y 250 °C. En efecto, los inventores han constatado con sorpresa que es posible realizar durante una misma etapa de calentamiento, la polimerización (o endurecimiento) del aglutinante a base de resina fenólica y también de la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto. De este modo, es posible prescindir de uno o, a menudo, incluso de varias etapas de polimerización preliminares, a diferencia de los procedimientos de preparación de materiales compuestos tipo sándwich según el estado de la técnica. La utilización de una composición según la invención desprovista de catalizador permite efectivamente polimerizar durante la misma etapa, a una temperatura de

entre 110 °C y 250 °C, el aglutinante y la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto sin causar ningún problema de formación de espuma, ni ningún problema de flujo o de fuga de la composición entre el material alveolar y los revestimientos exteriores del material compuesto durante la polimerización.

5 Según una realización particularmente ventajosa de la invención, la resina fenólica se polimeriza a una temperatura comprendida entre 150 °C y 220 °C, y preferiblemente comprendida entre 155 °C y 170 °C. Así, por ejemplo, es posible realizar simultáneamente, durante la misma etapa de polimerización, la polimerización de la resina fenólica de la composición según la invención y la polimerización de la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto tipo sándwich, por ejemplo una resina epoxi.

10 Después de la aplicación de la composición dentro de un material, tal como un material compuesto tipo sándwich, la composición según la invención puede someterse a una etapa de polimerización para permitir una polimerización al menos parcial de la resina fenólica de la composición. En particular, la duración durante la cual se realiza la polimerización así como la temperatura y la presión a las que se realiza la polimerización de la composición según la invención se eligen de forma que permitan una polimerización al menos parcial de dicha resina fenólica y eventualmente de los otros materiales polímeros. Ventajosamente y según la invención, dicha etapa de polimerización de la resina fenólica se realiza durante una duración comprendida entre 10 minutos y 8 horas, en particular entre 10 minutos y 5 horas, en particular entre 30 minutos y 3 horas.

Ventajosamente y según la invención, dicha etapa de polimerización de la resina fenólica se realiza en un autoclave, una estufa o en un horno.

20 Según otro modo de realización ventajoso de la invención, la resina fenólica se polimeriza a temperatura ambiente (entre 20 °C y 25 °C).

Además, ventajosamente y según la invención, la etapa de polimerización se realiza en presencia de un índice de humedad comprendido entre el 20% y el 90%, preferiblemente entre el 40% y el 80%. Por "índice de humedad del aire" se entiende la masa de vapor de agua (g)/unidad de masa de aire seco (g) expresada como porcentaje.

25 La invención se refiere también a una composición, un material compuesto tipo sándwich y un procedimiento de preparación de dicho material compuesto tipo sándwich caracterizado en combinación por todas o parte de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención aparecen con la lectura de la descripción siguiente de uno de sus modos de realización preferidos dada a título de ejemplo no limitativo, y que hace referencia a las figuras anexas en las que:

- 30
- la figura 1 es una vista esquemática de un material compuesto tipo sándwich según un primer modo de realización de la invención.
 - la figura 2 es una vista esquemática de un material compuesto tipo sándwich según un segundo modo de realización de la invención.

35 Una composición según la invención se prepara mezclando al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas con partículas, preferiblemente esféricas, formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros, la sílice y sus mezclas, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm. Una composición según la invención se caracteriza en particular por que comprende entre un 34% y un 50% en peso de dicho material pulverulento con respecto al peso total de la composición.

40 El aglutinante se elige entre las resinas fenólicas obtenidas por policondensación de formaldehído (formol) y fenol y/o de un derivado fenólico tal como cresol, resorcinol o xilenol.

El aglutinante puede estar compuesto por ejemplo por al menos una resina fenólica tal como las resinas CELLOBOND® J2042L®, J2027L® o J2018L® comercializadas por la empresa HEXION (Sully, GALES) o bien una resina FXFN026® comercializada por la empresa SI GROUP (Schenectady, EE. UU.).

45 Las partículas formadas por al menos un sólido pulverulento son huecas o macizas. En un modo de realización según la invención particularmente ventajoso, las partículas formadas por al menos un sólido pulverulento son huecas. En un modo de realización particularmente ventajoso de una composición según la invención, dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento tienen un diámetro medio inferior a 1 mm, en particular entre 20 µm y 200 µm, y en particular entre 40 µm y 150 µm.

50 En una variante particularmente ventajosa de una composición según la invención, las partículas formadas por al menos un sólido pulverulento son perlas de vidrio huecas o macizas, preferiblemente perlas de vidrio huecas.

En una variante particularmente ventajosa de una composición según la invención, las partículas poliméricas se eligen entre las partículas a base de resina fenólica. En efecto, tales partículas tienen una buena compatibilidad con el

aglutinante, una densidad más baja que las perlas de vidrio y una resistencia al fuego mejorada.

Las partículas de sílice comprenden, por ejemplo, partículas de sílice pirógena, partículas de sílice precipitada o incluso las partículas denominadas de humos de sílice.

5 La puesta en contacto entre la resina fenólica y el sólido o sólidos pulverulentos se puede realizar con la ayuda de cualquier dispositivo adaptado para poner en contacto el aglutinante con las partículas formadas por al menos un sólido pulverulento y preferiblemente, adaptado para preparar una mezcla homogénea entre dicho aglutinante y dichas partículas. Para permitir preparar una composición homogénea, es preferible utilizar un mezclador o batidora, tal como un mezclador de líquidos RUBIMIX® L-120-R comercializada por la empresa RUBI (Rubi, España).

10 Además, el aglutinante y las partículas formadas a partir de al menos un sólido pulverulento pueden, si es necesario, calentarse ligeramente (por ejemplo, entre 20 °C y 50 °C, en particular entre 25 °C y 30 °C). antes y/o durante la mezcla para acelerar y facilitar la obtención de una mezcla homogénea.

15 En un modo de realización particularmente ventajoso, se dispone una composición según la invención dentro de al menos una parte de las cavidades de un material alveolar, estando dispuesto dicho material alveolar entre al menos dos revestimientos exteriores de un material compuesto tipo sándwich, estando formado cada revestimiento exterior por al menos al menos un material compuesto que comprende al menos un refuerzo en forma de fibras y al menos un material polímero, denominado matriz de polímero, dentro del cual se extienden las fibras.

El material alveolar se elige preferiblemente entre los materiales que tienen una estructura de nido de abeja (también llamado "NIDA"). Se trata, por ejemplo, de NIDA NOMEX®, formado a partir de una matriz de resina fenólica y fibras de aramida, comercializado por la empresa HEXCEL (Sully, GALES).

20 La composición según la invención se dispone en el lugar deseado, dentro de las cavidades del material alveolar y se somete el material compuesto tipo sándwich a una etapa de polimerización que permite el endurecimiento de la resina fenólica y eventualmente de forma simultánea de la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto tipo sándwich.

25 La polimerización de la resina fenólica se puede realizar a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica o a una presión superior a la atmosférica. En particular, la temperatura está comprendida entre 15 °C y 250 °C y la presión está comprendida entre 100.000 Pa y 700.000 Pa.

30 Según un modo de realización particularmente ventajoso de la invención, la resina fenólica se polimeriza a una temperatura comprendida entre 150 °C y 220 °C, y preferiblemente comprendida entre 155 °C y 170 °C. Se puede así realizar simultáneamente la polimerización de la resina fenólica y la polimerización de la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto tipo sándwich, por ejemplo una resina epoxi.

La etapa de polimerización de la resina fenólica se realiza durante una duración adaptada para permitir el endurecimiento de la resina fenólica, en particular una duración comprendida entre 10 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 3 horas.

35 La etapa de polimerización de una composición según la invención se realiza por ejemplo en estufa a 160 °C durante 1 hora.

La etapa de polimerización de la resina fenólica se realiza en un autoclave, una estufa o en un horno según la temperatura y la presión seleccionadas.

En presencia de un catalizador de polimerización de resina fenólica, la resina fenólica se puede polimerizar a temperatura ambiente (entre 20 °C y 25 °C).

40 Además, cabe señalar que antes de la polimerización de la resina fenólica, la composición según la invención se presenta ventajosamente en forma de pasta cuya viscosidad puede variar en función de la naturaleza y de las proporciones del aglutinante y de las partículas sólidas utilizadas. Preferiblemente, la composición según la invención tiene una viscosidad comprendida entre 300 mPa.s y 700 mPa.s.

45 En un primer modo de realización representado en la figura 1, la composición 10 según la invención se dispone en el borde de un panel compuesto 1 tipo sándwich que comprende un material alveolar 6, que forma el núcleo en nidos de abeja del panel 1, y dos revestimientos exteriores 4 formados por un material compuesto que comprende, por ejemplo, fibras de carbono dentro de una matriz de polímero, tal como una resina epoxi. El panel compuesto 1 tipo sándwich tiene por ejemplo un grosor total de entre 3 mm y 45 mm. La composición 10 según la invención se dispone a lo largo del borde del panel 1, en todo el grosor del panel y por ejemplo en una anchura de 1,5 cm (es decir 1,5 cm desde un borde exterior del panel). La anchura a lo largo de la cual se dispone la composición depende del tipo de panel compuesto tipo sándwich preparado y está, por ejemplo, adaptada para rellenar al menos un alveolo y medio del núcleo en nido de abeja del panel 1 desde el borde exterior del panel. Una composición según la invención permite así tanto reforzar mecánicamente los bordes de un panel compuesto tipo sándwich como mejorar la resistencia al

fuego del panel compuesto tipo sándwich, sin aumentar significativamente la masa de dicho panel.

En un segundo modo de realización representado en la figura 2, la composición 10 según la invención está dispuesta alrededor de un inserto 14 de material polímero o metálico. El inserto 14 (del tipo "inserto de bobina") tiene por ejemplo un diámetro de 10 mm, cuyas extremidades en forma de discos tienen un diámetro de 20 mm. Primero se formó un

- 5 agujero cortando el grosor del panel compuesto tipo sándwich y después se colocó un inserto que se fijó con la ayuda de la composición pastosa según la invención. La composición se aplicó para rodear el inserto y rellenar al menos parcialmente las cavidades adyacentes al inserto en de un radio comprendido entre 20 mm y 30 mm alrededor del inserto, es decir para operar un borde del inserto de un diámetro al menos igual al doble del diámetro del inserto. Así, se aplica la composición según la invención, por ejemplo, en un radio de al menos 15 mm alrededor del inserto.
- 10 Por lo tanto, una composición según la invención permite mantener un inserto colocado dentro de un panel compuesto tipo sándwich y reforzar mecánicamente la zona del panel en la que se dispone el inserto. Además, la composición según la invención permite mejorar la resistencia al fuego del panel compuesto tipo sándwich, sin aumentar significativamente la masa de dicho panel.

EJEMPLO 1

- 15 Se prepara una composición que comprende 1 kg de resina fenólica CELLOBOND® J2042L® comercializada por la empresa HEXION, y 550 g de partículas de vidrio huecas que tienen un diámetro medio de 70 µm (medido por tamizado). Por lo tanto, tal composición comprende un 35% en peso de partículas de vidrio. No se añade ningún catalizador ni endurecedor de resina fenólica a la composición. La resina fenólica y las partículas de vidrio se ponen en contacto y se mezclan en un mezclador RUBIMIX® L-120-R comercializado por la empresa RUBI.
- 20 Se prepara un material alveolar en nidos de abejas de 15 mm de grosor en NIDA NOMEX®, formado a partir de una matriz de resina fenólica y fibras de aramida, comercializado por la empresa HEXCEL. Por otro lado, se eligen capas de preimpregnados que comprenden una matriz de polímero epoxi y fibras de vidrio y de carbono. Se disponen tres capas de preimpregnados en nidos de abejas sobre una superficie de trabajo, se dispone el material alveolar sobre las tres primeras capas de preimpregnados. Se dispone la composición preparada anteriormente en el interior de todas
- 25 las cavidades del material alveolar y se disponen otras tres capas de preimpregnado por encima del material alveolar, cuyas cavidades se rellenan con dicha composición. Cada capa de preimpregnado tiene un grosor de 0,1 mm. Por lo tanto, el material compuesto tipo sándwich así preparado tiene un grosor de 15,6 mm.

Se somete a continuación el material compuesto tipo sándwich así preparado a una etapa de polimerización a 150 °C en una estufa, y al vacío obtenido con la ayuda de una bomba MINIVAC 1 PS® PS5® comercializada por la empresa MIL'S (Genas, Francia). La duración total del ciclo de polimerización es de 4 horas y 50 minutos (50 minutos de aumento de temperatura de 2 °C/minuto, de 22 °C a 150 °C; mantenido a la temperatura de 150 °C durante 2 horas; después un enfriamiento de una hora bajo ventilación para alcanzar una temperatura de 22 °C).

EJEMPLO 2

- 35 Se prepara una composición que comprende 1 kg de resina fenólica CELLOBOND® J2042L® comercializada por la empresa HEXION, y 550 g de partículas de resina fenólica huecas (BJO-0930® comercializada por Asia Pacific Microspheres) que tienen un diámetro medio de 90 µm (medido por tamizado) y una densidad de 0,228. Por lo tanto, tal composición comprende un 35% en peso de partículas de resina fenólica. No se añade ningún catalizador ni endurecedor de resina fenólica a la composición. La resina fenólica y las partículas de resina fenólica se ponen en contacto y se mezclan en un mezclador RUBIMIX® L-120-R comercializado por la empresa RUBI.
- 40 Se prepara un material alveolar en nidos de abejas de 15 mm de espesor en NIDA NOMEX®, formado a partir de una matriz de resina fenólica y de fibras de aramida, comercializado por la empresa HEXCEL. Por otro lado, se eligen capas de preimpregnados que comprenden una matriz de polímero a base de resina fenólica y fibras de vidrio y de carbono. Se disponen tres capas de preimpregnados en nidos de abejas sobre una superficie de trabajo, se dispone el material alveolar sobre las tres primeras capas de preimpregnados. Se dispone la composición preparada
- 45 anteriormente en el interior de todas las cavidades del material alveolar y se disponen otras tres capas de preimpregnados por encima del material alveolar, cuyas cavidades se rellenan con dicha composición. Cada capa de preimpregnado tiene un grosor de 0,1 mm. Por lo tanto, el material compuesto tipo sándwich así preparado tiene un grosor de 15,6 mm.

Se somete a continuación el material compuesto tipo sándwich así preparado a una etapa de polimerización a 110 °C en una estufa y al vacío obtenido con la ayuda de una bomba MINIVAC 1 PS® PS5® comercializada por la empresa MIL'S (Genas, Francia). La duración total del ciclo de polimerización es de 5 horas y 50 minutos (50 minutos de aumento de temperatura de 2 °C/minuto, de 22 °C a 110 °C; mantenido a la temperatura de 150 °C durante 3 horas; después un enfriamiento de una hora bajo ventilación para alcanzar una temperatura de 22 °C).

EJEMPLO 3

- 55 Se prepara una composición y un material compuesto tipo sándwich conforme al ejemplo 1. Se realiza la polimerización

del material compuesto tipo sándwich de la misma forma que en el ejemplo 1 pero en un autoclave a una presión de 1,5 MPa.

EJEMPLO 4

- 5 Se prepara una composición y un material compuesto tipo sándwich conforme al ejemplo 2. Se realiza la polimerización del material compuesto tipo sándwich de la misma forma que en el ejemplo 2 pero en un autoclave a una presión de 1,5 MPa.

- 10 Cada uno de los materiales compuestos tipo sándwich preparados en los Ejemplos 1 a 4 permite una polimerización simultánea de la matriz de polímero de los revestimientos exteriores del material compuesto tipo sándwich y de la resina fenólica de la composición para el relleno de los alveolos del material compuesto tipo sándwich, sin ninguna fuga de la composición ni ningún fenómeno de formación de espuma. En particular, no se ha constatado ninguna burbuja de aire dentro de la composición de relleno de los alveolos del material compuesto tipo sándwich.

Cada uno de los materiales compuestos tipo sándwich preparados en los Ejemplos 1 a 4 presenta además una excelente resistencia al fuego durante los ensayos consistentes en exponer una parte de dicho panel a una llama, tal como una llama formada por un mechero Bunsen durante 60 segundos.

15 EJEMPLO COMPARATIVO

Se prepara una composición que comprende un 50% en peso de resina fenólica CELLOBOND® J2042L® comercializada por la empresa HEXION, un 35% en peso de partículas de vidrio huecas y un 5% en peso de catalizador de polimerización de resina fenólica. La resina fenólica y las partículas de vidrio se ponen en contacto y se mezclan en un mezclador RUBIMIX® L-120-R comercializado por la empresa RUBI.

- 20 Se prepara un material alveolar en nidos de abejas de 15 mm de grosor en NIDA NOMEX®, formado a partir de una matriz de resina fenólica y de fibras de aramida, comercializado por la empresa HEXCEL. Por otro lado, se eligen capas de preimpregnados que comprenden una matriz de polímero epoxi y fibras de vidrio y de carbono. Se disponen tres capas de preimpregnados en nidos de abejas sobre una superficie de trabajo, se dispone el material alveolar sobre las tres primeras capas de preimpregnados. Se dispone la composición preparada anteriormente en el interior
- 25 de todas las cavidades del material alveolar y se disponen otras tres capas de preimpregnado por encima del material alveolar, cuyas cavidades se rellenan con dicha composición. Cada capa de preimpregnado tiene un grosor de 0,1 mm. Por lo tanto, el material compuesto tipo sándwich así preparado tiene un grosor de 15,6 mm.

- 30 Se somete a continuación el material compuesto tipo sándwich así preparado a una etapa de polimerización a 150 °C en una estufa a presión atmosférica. La duración total del ciclo de polimerización es de 4 horas y 50 minutos (50 minutos de aumento de temperatura de 2°C/minuto, de 22°C a 150°C; mantenido a la temperatura de 150 °C durante 2 horas; después un enfriamiento durante una hora bajo ventilación para alcanzar una temperatura de 22 °C).

- 35 Se observa una formación de espuma de la resina fenólica durante la polimerización, lo que provoca una deformación de los revestimientos exteriores del material compuesto tipo sándwich y no permite la obtención de un material compuesto tipo sándwich satisfactorio. Además, las propiedades mecánicas del material compuesto tipo sándwich así obtenido son muy bajas teniendo en cuenta las numerosas burbujas de aire presentes dentro del material.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- al menos un aglutinante seleccionado entre resinas fenólicas,

5 partículas formadas por al menos un sólido en pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros termoendurecibles, la sílice y sus mezclas, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm

caracterizado por que

- comprende entre un 34 % y un 50 % en peso de dicho material pulverulento con respecto al peso total de dicha composición;
- está desprovista de catalizador de dicho aglutinante.

10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende entre un 35% y un 47% en peso de dicho sólido pulverulento con respecto al peso total de dicha composición.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que tiene una relación másica sólido pulverulento/aglutinante comprendida entre 0,6 y 0,9, en particular comprendida entre 0,6 y 0,75.

15 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que comprende entre un 50% y un 66% en peso de aglutinante con respecto al peso total de dicha composición.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento se eligen entre las partículas de resina fenólica.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento son partículas huecas.

20 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento tienen un diámetro medio comprendido entre 20 μm y 200 μm , en particular comprendido entre 40 μm y 150 μm .

25 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dichas partículas formadas por al menos un sólido pulverulento tienen una densidad aparente comprendida entre 0,05 y 0,7, en particular entre 0,1 y 0,6.

9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que está desprovista de plastificante.

30 10. Material compuesto tipo sándwich que comprende al menos un material alveolar que tiene cavidades, estando dispuesto dicho material alveolar entre al menos dos revestimientos exteriores, estando formado cada revestimiento exterior por al menos un material compuesto que comprende al menos un refuerzo en forma de fibras, y al menos un material polímero denominado matriz de polímero, dentro del cual se extienden las fibras, caracterizado por que comprende una composición que comprende:

- al menos un aglutinante seleccionado entre las resinas fenólicas, partículas formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros termoendurecibles, la sílice y sus mezclas, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm;
- entre el 34 % y el 50 % en peso de dicho material pulverulento con respecto al peso total de dicha composición;

y por que:

- dicha composición está desprovista de catalizador de dicho aglutinante;
- dicha composición está dispuesta dentro de al menos una parte de las cavidades de dicho material alveolar.

40 11. Material compuesto tipo sándwich según la reivindicación 10, caracterizado por que dicho material alveolar se selecciona entre materiales que tienen una estructura de nidos de abejas.

45 12. Procedimiento de preparación de un material, denominado material compuesto tipo sándwich, que comprende al menos un material alveolar que tiene cavidades, estando dispuesto dicho material alveolar entre al menos dos revestimientos exteriores, estando formado cada revestimiento exterior por al menos un material compuesto que comprende al menos un refuerzo en forma de fibras y al menos un material polímero denominado matriz de polímero, dentro del cual se extienden las fibras, en el que:

- se prepara una composición que comprende:
 - al menos un aglutinante seleccionado entre resinas fenólicas,
 - 34 % a 50 % en peso de partículas formadas por al menos un sólido pulverulento seleccionado entre el vidrio, los polímeros termoendurecibles, la sílice y sus mezclas, con respecto al peso total de la composición, teniendo dichas partículas un tamaño medio inferior a 1 mm,

5

estando dicha composición desprovista de catalizador de dicho aglutinante;

- se dispone dicha composición dentro de al menos una parte de las cavidades de dicho material alveolar,
- se realiza una polimerización de dicho aglutinante a una temperatura comprendida entre 110 °C y 250 °C.

10

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que se rellena al menos una parte de las cavidades de dicho material alveolar con dicha composición.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que dicho se somete a continuación dicho material compuesto tipo sándwich a una temperatura comprendida entre 120 °C y 180 °C y a una presión comprendida entre 100.000 Pa y 700.000 Pa.

15

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que se realiza simultáneamente la polimerización de dicho aglutinante y una polimerización de la matriz de polímero de dicho material compuesto a una temperatura comprendida entre 110 °C y 250 °C.

Fig 1

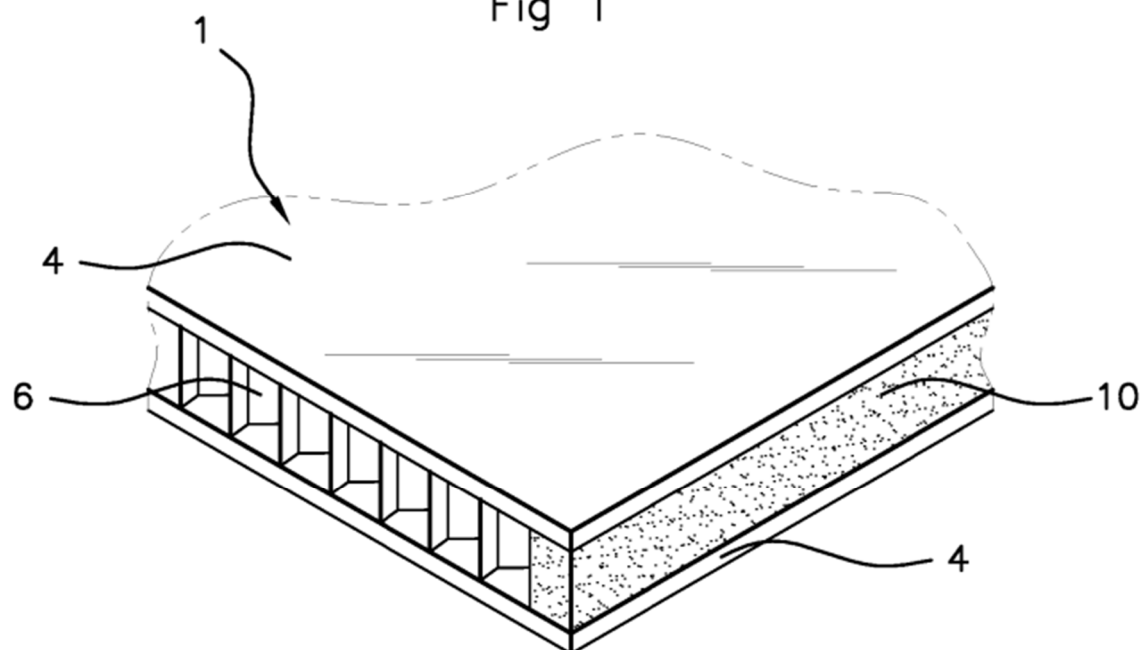


Fig 2

