



ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 420 483

61 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
D06N 3/12 (2006.01)
B64C 27/473 (2006.01)
F03D 1/06 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 26.11.2008 E 08020509 (9)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.06.2013 EP 2192165
- (54) Título: Soporte de rigidez revestido y procedimiento para su fabricación
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 23.08.2013

(73) Titular/es:

MOMENTIVE SPECIALTY CHEMICALS GMBH (100.0%)
Gennaer Strasse 2-4
58642 Iserlohn-Letmathe, DE

(72) Inventor/es:

SCHEUER, CHRISTOPH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Soporte de rigidez revestido y procedimiento para su fabricación

5

10

30

35

40

45

60

La invención se refiere a un soporte de rigidez revestido, a un procedimiento para su fabricación y a su uso.

Cuando los soportes de rigidez han de ser revestidos con una resina duroplástica, deben tenerse en cuenta distintos requisitos establecidos al soporte de rigidez y a la resina. Así, los soportes de rigidez se deben poder revestir de manera no complicada y en el menor espacio de tiempo posible. No obstante, a los métodos habituales para el revestimiento de soportes de rigidez se les han impuesto barreras, dado que mediante la composición de mezcla de al menos resina, endurecedor y acelerador están fijados límites técnicos de tratamiento en relación con la temperatura y el tiempo.

De manera habitual, soportes de rigidez pueden revestirse, en particular para la fabricación de piezas componentes de gran superficie tales como, p. ej., para aspas para instalaciones de energía eólica o para la construcción de botes, mediante la técnica de laminación a mano, mediante la tecnología pre-preg (de pre-impregnación) o también mediante técnica de infusión. Lo desventajoso de todos estos procedimientos es que para la habilitación de la mezcla de resinas se requiere, por norma general, una mezcla de resina-endurecedor y un dispositivo mezclador y dosificador. Éste debe garantizar que la mezcla de resinas se fabrique con una calidad constante. Además, no puede fabricarse ninguna cantidad mayor de la normal de mezcla de resinas la que sea necesaria para la fabricación, p. ej., de un aspa, dado que esto no lo permite el escaso tiempo en estado preparado de la mezcla de resina-endurecedor. Otro inconveniente es que en virtud de la elevada reactividad de las mezclas de resina-endurecedor utilizadas, ligada con el elevado espacio de tiempo de la inyección se crea a menudo una gelificación irregular que conduce a elevadas tensiones mecánicas en la pieza componente fabricada.

Por consiguiente, se requiere la habilitación de muchas cargas menores que hace necesario una vigilancia constante del dispositivo mezclador y dosificador.

Además, las mezclas utilizadas deben adaptarse también a las temperaturas externas de las grandes naves de producción, de modo que, condicionado por la época del año, deben utilizarse diferentes mezclas.

Misión de la invención que aquí se presenta es habilitar ahora soportes de rigidez revestidos, en particular para la aplicación a piezas componentes de gran superficie, cuyo revestimiento pueda ser aplicado de manera sencilla y no complicada esencialmente de manera independiente a las particularidades relevantes de tratamiento de los componentes de la mezcla de resinas.

Este cometido se resuelve debido a que la superficie de los soportes de rigidez presenta un revestimiento a base de una composición que contiene al menos una resina elegida del grupo de las novolacas fenólicas epoxidadas, novolacas cresólicas epoxidadas, poliepóxidos a base de bisfenol-A, fluoreno-bisfenoles epoxidados (p. ej. poliepóxidos a base de tetrabromobisfenol-A) y/o poliepóxidos a base de bisfenol-F y/o a base de isocianuratos de triglicidilo y/o novolaca epoxidada y al menos un componente que acelera el endurecimiento de la resina, y esta mezcla es sometida a un tratamiento térmico de modo que la mezcla 1 es fijada por fusión sobre la superficie del soporte de rigidez.

El soporte de rigidez de acuerdo con la invención se reviste con una mezcla que se puede preparar fácilmente a base de resina y acelerador. La composición puede aplicarse de manera habitual, p. ej. en forma de esparcimiento, pulverización, aplicación con brocha, aplicación con rasqueta o mediante técnica de infusión. De manera correspondiente a los componentes de la resina utilizados, la temperatura (aprox. 40-150°C) del tratamiento térmico se elige de manera que sobre la superficie del soporte de rigidez quede una película de la composición fundida.

La composición es estable al almacenamiento y, consiguientemente, puede mezclarse previamente y emplearse según se requiera. Otra ventaja estriba en que también el soporte de rigidez revestido es estable al almacenamiento, de modo que éste puede ser suministrado prefabricado al lugar de producción ulterior. Además de ello, el revestimiento aumenta la capacidad de drapeado y mejora el corte a medida del soporte de rigidez.

Los soportes de rigidez pueden utilizarse en forma de fibras, mallas, velos, tejidos de punto o tejidos de telar y pueden estar hechos de vidrio, material cerámico, boro, basalto y/o carbono y/o polímeros sintéticos (p. ej. aramidas) o naturales (p. ej. lino, fibras de algodón, celulosa, cáñamo, sisal).

En calidad de componentes de la resina se utilizan novolacas fenólicas epoxidadas (producto de condensación a base de fenol y, p. ej. formaldehido y/o glioxal), novolacas cresólicas epoxidadas, poliepóxidos a base de bisfenol-

ES 2 420 483 T3

- A (p. ej., también producto de bisfenol-A y tetraglicidilmetilendiamina), fluoreno-bisfenoles epoxidados (p. ej. poliepóxidos a base de tretrabromobisfenol-A) y/o poliepóxidos a base de bisfenol-F y/o novolaca epoxidada y/o resinas epoxídicas a base de isocianuratos de triglicidilo.
- El peso molecular medio de todas estas resinas es preferiblemente ≥ 600 g/mol, ya que se trata de resinas sólidas que pueden ser esparcidas. A ellas pertenecen, entre otras:
 - Epikote® 1001, Epikote® 1004, Epikote® 1007, Epikote® 1009: poliepóxidos a base de bisfenol-A, Epon® SU8 (novolaca de bisfenol-A epoxidada), Epon® 1031 (novolaca de glioxal-fenol epoxidada), Epon® 1163 (poliepóxido a base de tetrabromobisfenol-A), Epikote® 03243/LV (poliepóxido a base de 3,4-epoxiciclohexilorex
 - La ventaja de estas resinas utilizadas es que éstas pueden ser molidas y pueden ser almacenadas a la temperatura ambiente. Pueden fundirse a temperaturas moderadas y pueden reticularse con el endurecedor contenido en la mezcla 2.

10

- 15 En calidad de componentes aceleradores pasan a emplearse, p. ej., imidazoles, imidazoles sustituidos, aductos de imidazoles, complejos de imidazoles (p. ej. complejo de Ni-imidazol), aminas terciarias, compuestos de amonio y/o fosfonio cuaternarios, cloruro de estaño(IV), diciandiamida, ácido salicílico, urea, derivados de urea, complejos de trifluoruro de boro, complejos de tricloruro de boro, productos de reacción de adiciones epoxi, complejos de tetrafenileno-boro, aminoboratos, aminotitanatos, acetilacetonatos de metales, sales de metales del ácido 20 nafténico, sales de metales del ácido octanoico, octoatos de estaño, otras sales de metales y/o quelatos de metales. A modo de ejemplo se pueden mencionar en este punto, además: polietilenpiperazinas oligómeras, dimetilaminopropildipropanolamina, bis-(dimetilaminopropil)-amino-2-propanol, dimetilaminopropil)urea, mezclas a base de N-(2-hidroxipropil)imidazol, dimetil-2-(2-aminoetoxi)etanol y mezclas mismos, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, pentametildietilentriamina, dimorfolinodietiléter, $\ diazabicic lo [5.4.0] unde cen-7, N-metilimidazoI,\ 1, 2-dimetilimidazoI,\ trietilen diamina.$ 25
 - Los aceleradores proporcionan, junto con las resinas arriba indicadas, mezclas sólidas capaces de fluir o de ser esparcidas que, a la temperatura ambiente, disponen de una estabilidad al almacenamiento de suficiente a extraordinaria.
- Además, es ventajoso que sobre la mezcla 1 fijada del soporte de rigidez esté aplicada una mezcla 2, conteniendo la mezcla 2 al menos una resina elegida del grupo de los poliepóxidos a base de bisfenol-A y/o F, a base de tetraglicidilmetilendiamina (TGMDA), a base de fluoreno-bisfenoles epoxidados (p. ej. tetrabromobisfenol-A) y/o novolaca epoxidada y/o ésteres poliepoxídicos a base de ácido ftálico, ácido hexahidroftálico o base de ácido tereftálico, o- o p-aminofenoles epoxidados, productos de poliadición epoxidados a base de diciclopentadieno y fenol, diglicidiléteres de los bisfenoles, en particular de los bisfenoles A y F y/o resinas de avance fabricadas a partir de los mismos, y al menos un endurecedor de tipo anhídrido y/o endurecedor de tipo amina, y esta asociación se endurece con el calor. El peso equivalente de epoxi de las resinas asciende preferiblemente a 170-450 g.
- A modo de ejemplo, se ha de mencionar en este lugar también a 2,2-bis[3,5-dibromo-4-(2,3-40 epoxipropoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil]propano, 4-epoxietil-1,2-epoxiciclohexano o el 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilo [2386-87-0].

 Estas mezclas son preferiblemente líquidas con el fin de garantizar una inyección sencilla.
- Mediante la aplicación de la mezcla de resina y endurecedor, sencilla y no ligada a dificultades técnicas de tratamiento, se consigue en última instancia un soporte de rigidez que satisface las exigencias en la fabricación y uso de materiales sintéticos reforzados con fibras tales como, p. ej., en paletas de rotores para instalaciones de energía eólica, en la técnica aeronáutica y de vehículos y en la construcción de botes.
- En calidad de endurecedor de tipo anhídrido de la mezcla 2 se ha de utilizar preferiblemente un anhídrido de ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico modificado. Como ejemplos se pueden mencionar en este punto los siguientes anhídridos: anhídrido del ácido tetra-hidroftálico (THPA siglas en alemán), anhídrido del ácido hexa-hidroftálico (HHPA- siglas en alemán), anhídrido del ácido metil-hexa-hidroftálico (MHHPA siglas en alemán), anhídrido del ácido metil-hexa-hidroftálico (MHHPA siglas en alemán), anhídrido metil-nádico (MNA siglas en alemán), anhídrido del ácido dodecenil-succínico (DBA siglas en alemán) o mezclas de los mismos. En calidad de anhídridos del ácido dicarboxílico modificados pasan a emplearse ésteres de carácter ácido (productos de reacción de los anhídridos arriba mencionados o sus mezclas con dioles o polioles, p. ej.: neopentilglicol (NPG), polipropilenglicol (PPG, preferiblemente con un peso molecular de 200 a 1000). Mediante la modificación preestablecida se puede ajustar un amplio intervalo de temperaturas de transición vítrea (entre 30 y 200°C).
- 60 Además, los endurecedores pueden elegirse del grupo de los endurecedores de tipo amina, de nuevo en este caso

elegidos de las poliaminas (alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas), poliamidas, bases de Mannich, poliaminoimidazolina, poliéteraminas y mezclas de las mismas. A modo de ejemplo se pueden mencionar en este punto las poliéteraminas (p. ej. Jeffamine D230, D400 (razón social Huntsman) que se distinguen por una escasa exotermia. Las poliaminas, p. ej. isoforondiamina, poseen un elevado valor de Tg y las bases de Mannich, p. ej. Epikure 110 (Hexion Specialty Chemicals Inc.) se distinguen por una escasa formación de carbamato y una elevada reactividad.

Las resinas utilizadas para la mezcla 2 pueden ser idénticas a las resinas de la mezcla 1. No obstante, también es posible utilizar para la mezcla 2 otra resina que para la mezcla 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La asociación consistente en el soporte de rigidez, el cual es revestido con las mezclas 1 y 2, se endurece al calor a aprox. 40-200°C, preferiblemente 80-120°C, bajo condiciones habituales.

De acuerdo con la invención, se habilita, además, un procedimiento para la fabricación de un soporte de rigidez revestido, cuya superficie presenta un revestimiento de una composición termoendurecible, aplicándose sobre el soporte de rigidez una mezcla 1 a base de al menos una resina elegida de novolacas fenólicas epoxidadas, novolacas cresólicas epoxidadas, poliepóxidos a base de bisfenol-A, fluoreno-bisfenoles epoxidados y/o poliepóxidos a base de bisfenol-F, a base de isocianuratos de triglicidilo y/o novolacas epoxidadas y al menos un componente que acelera el endurecimiento de la resina, a continuación el soporte de rigidez revestido con la mezcla 1 se somete a un tratamiento térmico, de modo que la mezcla 1 se fija mediante fusión sobre la superficie del soporte de rigidez, y después se aplica una mezcla 2 sobre el soporte de rigidez revestido con la mezcla 1 fijada, conteniendo la mezcla 2 al menos una resina elegida del grupo de los poliepóxidos a base de bisfenol A y/o F y/o resinas de avance preparadas a partir de los mismos, a base de tetraglicidilmetilendiamina, a base de fluoreno-bisfenoles epoxidados y/o novolacas epoxidadas y/o ésteres de poliepóxidos a base de ácido ftálico, ácido hexahidroftálico o a base de ácido tereftálico, o- o p-aminofenoles epoxidados, productos de poliadición epoxidados a base de diciclopentadieno y fenol y al menos un endurecedor de tipo anhídrido y/o endurecedor de tipo amina, y esta asociación se endurece al calor.

Este procedimiento hace posible que generalmente se pueda renunciar a un dispositivo mezclador y dosificador, lo cual ahorra costes de adquisición, servicio y mantenimiento. Además, se está temporalmente independiente de parámetros de tratamiento. Es entonces posible unir largos tiempos de tratamiento con un tiempo de endurecimiento corto, lo cual conlleva un enorme ahorro de tiempo en el revestimiento de los soportes de rigidez. Se puede producir en gran cantidad tanto la mezcla 1 como también la mezcla 2, en donde, en virtud de la estabilidad al almacenamiento de las mezclas, éstas no tienen que ser mezcladas en el lugar. Otra ventaja del procedimiento estriba en que se alcanzan composiciones cualitativamente más uniformes sobre el soporte de rigidez. A saber, se comprobó que mediante el calentamiento durante el proceso de endurecimiento se libera el componente acelerador, lo cual conlleva una elevada reactividad del componente en la producción de la composición. Esto garantiza de nuevo un comienzo preestablecido del endurecimiento, lo cual repercute cualitativamente sobre la homogeneidad y, con ello, sobre las propiedades de la composición.

Como ya se ha mencionado al comienzo, el soporte de rigidez a base de vidrio, material cerámico, boro, carbono, basalto y/o polímeros sintéticos y/o naturales en forma de fibras, mallas, velos, tejidos de punto o tejidos de telar se reviste con la mezcla 1. Para ello, la mezcla 1 se prepara en grupos mezcladores habituales tales como, p. ej., en un mezclador interno. Se mezclan de manera esencialmente homogénea 50 a 95% en peso de al menos una resina de la mezcla 1 con 5 a 50% en peso del componente acelerador. En calidad de componentes aceleradores pasan a emplearse, p. ej., imidazoles, imidazoles sustituidos, aductos de imidazoles, complejos de imidazoles (p. ei, compleio de Ni-imidazol), aminas terciarias, compuestos de amonio o fosfonio cuaternarios, cloruro de estaño(IV), diciandiamida, ácido salicílico, urea, derivados de urea o complejos de trifluoruro de boro. La mezcla 1 es expulsada del grupo mezclador y, eventualmente, es almacenada, siendo la capacidad de almacenamiento > 1 año a temperaturas < 30°C, o bien siendo eventualmente transportada. La mezcla 1 puede aplicarse entonces de una manera habitual sobre el soporte de rigidez, p. ej. mediante pulverización, esparcimiento, aplicación con rasqueta o mediante técnica de infusión. Se prefiere la aplicación mediante esparcimiento, ya que el material es ya en sí un polvo y, por consiguiente, puede utilizarse de manera no complicada. Se prefiere que la mezcla 1 se aplique en una cantidad de 1 mg hasta 10 mg por cm² de soporte de rigidez. En este intervalo, el soporte de rigidez revestido permanece siendo manipulable. Si se aplican más de 10 mg de mezcla 1 por cm² de soporte de rigidez, entonces se corre el riesgo de que el revestimiento se rompa. Si se aplica menos de 1 mg por cm², la porción de acelerador es demasiado baja y el tiempo del proceso se prolonga de manera correspondiente. Después, esta asociación es sometida a un tratamiento a temperatura. Éste se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 40-150°C, p. ej. en un horno de cinta sinfín, horno microondas de cinta sinfín y/o en virtud de su eficacia, preferiblemente mediante calentamiento por inducción. La mezcla 1 se encuentra en esencia fundida de modo

homogéneo y con un grosor de capa uniforme sobre el soporte de rigidez.

El soporte de rigidez revestido de esta manera con la mezcla 1 es enrollado con ahorro de espacio o bien preconformado o bien transportado eventualmente después del almacenamiento y es revestido con la mezcla 2. La mezcla 2 puede prepararse como ya se ha descrito en el caso de la mezcla 1. En tal caso, la mezcla 2 contiene, referido a la masa de todos los componentes de la mezcla 2, 30 a 70% en peso de resina y 30 a 70% en peso de endurecedor de tipo anhídrido o endurecedor de tipo amina o mezclas de los mismos. Se prefieren los endurecedores de tipo anhídrido, ya que éstos pueden ser habilitados como sistema monocomponente y, de esta forma, se puede renunciar a un dispositivo mezclador y dosificador.

10

De la mezcla 2 se aplican preferiblemente 10 mg a 100 mg por cm² de soporte de rigidez, lo cual repercute positivamente sobre la resistencia mecánica del soporte de rigidez. La aplicación de la mezcla 2 puede tener lugar asimismo mediante esparcimiento, pulverización, aplicación con brocha, aplicación con rasqueta o mediante técnica de infusión. El endurecimiento de la composición tiene lugar en un intervalo de temperaturas de 40-200°C, preferiblemente de 80-120°C.

15

La técnica de infusión es particularmente preferida en la aplicación de la mezcla 2. Mediante una depresión aplicada, la mezcla líquida se adsorbe sobre el soporte de rigidez. Por consiguiente, esta mezcla puede penetrar en el soporte de rigidez y se garantiza una calidad homogénea del revestimiento.

20

25

Además, es posible que la mezcla 1 y/o 2 contenga otros aditivos tales como, p. ej., polvo de grafito, siloxanos, pigmentos, metales (p. ej. aluminio, hierro o cobre) en forma de polvo, preferiblemente con un tamaño de grano < 100 μm, u óxidos de metales (p. ej. óxido de hierro), diluyentes reactivos (p. ej. glicidiléteres a base de alcoholes grasos, butanodiol, hexanodiol, poliglicoles, etilhexanol, neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, aceite de ricino, fenol, cresol, p-terc-butilfenol), agentes protectores frente a UV o coadyuvantes de tratamiento. Estos aditivos se añaden, referidos a la mezcla 1, en una concentración de hasta 2% en peso y, referido a la mezcla 2, de hasta 15% en peso. El uso de grafito, metales u óxidos de metales posibilita, en virtud de su conductividad, el calentamiento por inducción de la mezcla correspondiente, con lo que se determina un acortamiento significativo del tiempo de endurecimiento. Los siloxanos tienen una influencia sobre una impregnación y unión a fibras mejorada que, en última instancia, conducen a una disminución de los puntos defectuosos en la asociación. Además, los siloxanos actúan de forma aceleradora en el proceso de infusión. En resumen, se puede señalar que estos aditivos sirven como coadyuvantes de tratamiento o bien para la estabilización de las mezclas o como agentes colorantes.

30

Los soportes de rigidez revestidos de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente para la fabricación de paletas de rotores para instalaciones de energía eólica, en la técnica aeronáutica y de vehículos, en la construcción de automóviles y en la construcción de botes. Precisamente en estos sectores se han de habilitar piezas componentes de gran superficie que pueden ser ahora fabricadas de manera ventajosa en la técnica de tratamiento.

40

35

La invención se ha de explicar con mayor detalle con ayuda de un Ejemplo de realización.

a) Revestimiento del soporte de rigidez con la mezcla 1:

50

45

20 g de una resina sólida epoxídica (Epikote® 1004 - producto adquirible de Hexion Specialty Chemicals Inc.) se machacan primeramente con un mortero para formar un polvo. Se añaden 5 g de imidazol sustituido con undecano (Curezol C11Z- producto adquirible de la razón social Shikoku Chemicals Corp.) y se homogeneízan mediante tratamiento adicional con mortero. La mezcla 1, así obtenida, se dispersa sobre un tejido de filamentos de vidrio 92115 (razón social Lange + Ritter), de modo que el tejido de filamentos de vidrio queda cubierto con la mezcla 1 en una concentración de 2 mg/cm² de tejido de filamentos de vidrio. Esta asociación se dispone en un horno de inducción durante 15 minutos a 70°C. Después de este tiempo, la mezcla 1 se ha fundido sobre el tejido de filamentos de vidrio.

55

60

b) Revestimiento con la mezcla 2 del soporte de rigidez revestido con la mezcla 1:

4,5 g del tejido de filamentos de vidrio revestido con la mezcla 1 se impregnan con 5,5 g (39,3 mg/cm²) de (Epikote® 03957 – mezcla a base de bisfenol-A-diglicidiléter y anhídrido del ácido hexa-hidroftálico; producto adquirible de Hexion Specialty Chemicals Inc.) mediante técnica por infusión habitual:

El tejido de filamentos de vidrio seco se dispone en un molde revestido con agente de separación. El tejido de telar se cubre con un tejido separador o bien lámina, lo cual facilita el flujo uniforme de la mezcla de resinas (mezcla 2).

ES 2 420 483 T3

Mediante la aplicación de una cinta de estanqueidad, la lámina queda estanqueizada contra el molde, de modo que el tejido de telar es evacuado por medio de una bomba de vacío (bomba rotatoria de paletas). A continuación, la mezcla 2 se presiona en el tejido de telar mediante la depresión aplicada. Una vez que el tejido de telar se ha impregnado por completo con la mezcla 2, la asociación se endurece con la aportación de calor (8 horas a 80°C en el horno).

0

5,4 g del tejido filamentos de vidrio revestido con la mezcla 1 se impregna, como se acaba de describir, con 6 g (35,8 mg/cm²) de una mezcla de 100 partes (Epikote® 845 – mezcla a base bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter y polipropilenglicol; producto adquirible de Hexion Specialty Chemicals Inc.) y 82 partes (Epikure® 845 – mezcla a base de anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico y el producto de reacción a base de anhídrido del ácido tetrahidroftálico y neopentilglicol: producto adquirible de Hexion Specialty Chemicals Inc.). La asociación, así obtenida, se endurece en el horno durante 10 horas a 80°C.

15

5

El Ejemplo de realización indicado se lleva a cabo a escala de laboratorio y se confirmó mediante ensayos a gran escala.

Se obtiene un soporte de rigidez revestido que, en comparación con procedimientos habituales, puede ser habilitado de modo económico en virtud de su optimización técnica de tratamiento. El acortamiento de los tiempos del proceso (reducción de hasta un 50%) conduce a un aumento significativo de la productividad referido a las formas necesarias.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de un soporte de rigidez revestido, cuya superficie presenta un revestimiento de una composición termoendurecible, caracterizado por que sobre el soporte de rigidez se aplica una mezcla 1 a base de al menos una resina elegida de novolacas fenólicas epoxidadas, novolacas cresólicas epoxidadas, poliepóxidos a base de bisfenol-A, fluoreno-bisfenoles epoxidados y/o poliepóxidos a base de bisfenol-F, a base de isocianuratos de triglicidilo y/o novolacas epoxidadas y al menos un componente que acelera el endurecimiento de la resina, a continuación el soporte de rigidez revestido con la mezcla 1 se somete a un tratamiento térmico, de modo que la mezcla 1 se fija mediante fusión sobre la superficie del soporte de rigidez, y después se aplica una mezcla 2 sobre el soporte de rigidez revestido con la mezcla 1 fijada, conteniendo la mezcla 2 al menos una resina elegida del grupo de los poliepóxidos a base de bisfenol A y/o F y/o resinas de avance preparadas a partir de los mismos, a base de tetraglicidilmetilendiamina, a base de fluoreno-bisfenoles epoxidados y/o novolacas epoxidadas y/o ésteres de poliepóxidos a base de ácido ftálico, ácido hexahidroftálico o a base de ácido tereftálico, o- o p-aminofenoles epoxidados, productos de poliadición epoxidados a base de diciclopentadieno y fenol y al menos un endurecedor de tipo anhídrido y/o endurecedor de tipo amina, y esta asociación se endurece al calor.

5

10

15

20

30

40

45

55

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla 1 contiene como componente acelerador un imidazol, imidazol sustituido, aductos de imidazoles, complejos de imidazoles, aminas terciarias, compuestos de amonio y/o fosfonio cuaternarios, cloruro de estaño(IV), diciandiamida, ácido salicílico, urea, derivados de urea, complejos de trifluoruro de boro, complejos de tricloruro de boro, productos de reacción de adiciones epoxi, complejos de tetrafenileno-boro, aminoboratos, aminotitanatos, acetilacetonatos de metales, sales de metales del ácido nafténico, sales de metales del ácido octanoico, octoatos de estaño, sales de metales y/o quelatos de metales.
- 25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado por que el endurecedor de tipo anhídrido de la mezcla 2 es un anhídrido de ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico modificado.
 - 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el endurecedor de amina se elige de poliaminas, poliamidas, bases de Mannich, poliaminoimidazolinas, poliéteraminas y mezclas de las mismas.
 - 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla 1 y/o 2 se aplica sobre el soporte de rigidez mediante técnica de infusión.
- 35 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el soporte de rigidez se utiliza en forma de fibras, mallas, velos, tejidos de punto o tejidos de telar.
 - 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como soporte de rigidez se utiliza un soporte de rigidez a base de vidrio, material cerámico, boro, carbono, basalto y/o polímeros sintéticos o naturales.
 - 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla 1 presenta, referido a la masa de todos los componentes, 50 a 95% en peso de resina y 5 a 50% en peso de componente acelerador.
 - 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla 2 presenta, referida a la masa de todos los componentes, 30 a 70% en peso de resina y 30 a 70% en peso de endurecedor de tipo anhídrido, endurecedor de tipo amina o mezclas de los mismos.
- 50 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla 1 se aplica en una cantidad de 1 mg a 10 mg por cm² de soporte de rigidez.
 - 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla 2 se aplica en una cantidad de 10 mg a 100 mg por cm² de soporte de rigidez.
 - 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a la mezcla 1 y/o 2 se le añaden otros aditivos tales como, p. ej., polvo de grafito, siloxanos, pigmentos, metales u óxidos de metales, diluyentes reactivos, coadyuvantes de tratamiento o agentes protectores frente a UV.