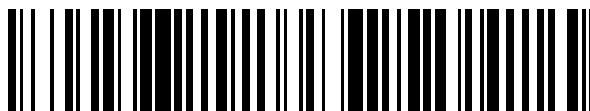


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 694**

51 Int. Cl.:

C08L 79/04 (2006.01)
C09J 7/04 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
C09D 179/04 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007 E 07856140 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2121845**

54 Título: **Película de polímero para el recubrimiento superficial de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras**

30 Prioridad:

22.12.2006 DE 102006062248
31.01.2007 DE 102007004901

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2014

73 Titular/es:

MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO KG
(100.0%)
GEORG-WILHELM-STRASSE 189
21107 HAMBURG, DE

72 Inventor/es:

BAUER, MONIKA;
KARL, HANS-JÜRGEN y
WURZEL, RAJKO

74 Agente/Representante:

URTEAGA PINTADO, Esther

ES 2 440 694 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

Película de polímero para el recubrimiento superficial de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras

- 5 [0001] La invención se refiere al uso de una matriz de resina para la preparación de una película de polímero soportada por un sustrato para el recubrimiento superficial de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras y a un procedimiento para el recubrimiento de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras, preparados con el empleo de preimpregnados.
- 10 [0002] Debido a propiedades favorables, como su poco peso y alta resistencia a la tracción, los materiales compuestos de plástico reforzado con fibras se emplean en amplios sectores de la tecnología aeronáutica. Así por ejemplo, se emplean en los espacios interiores de los aviones de pasajeros. Estos, así denominados, componentes de interiores, como por ejemplo, las paredes laterales o las puertas de los portaequipajes, deben presentar una calidad superficial especial, ya que se encuentran directamente a la vista de los pasajeros.
- 15 [0003] Para conseguir las mejores propiedades mecánicas posibles con el mínimo peso posible, los componentes se preparan normalmente como estructuras de sándwich. En ello se usa un papel con estructura de panal impregnado con resinas fenólicas (conocido, por ejemplo, con el nombre comercial de papel Nomex) como núcleo y capas delgadas de preimpregnado.
- 20 [0004] Como preimpregnado se denomina un producto semielaborado que se compone de fibras continuas y una matriz de plástico termoestable no endurecido. Las fibras continuas pueden estar presentes como capa unidireccional, como tejido o como tela no tejida. Los tipos de fibras habituales son, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida. Lo corriente son fibras de vidrio.
- 25 [0005] La matriz de plástico contiene una mezcla de resina y endurecedor y, dado el caso, acelerantes. El endurecedor y, dado el caso, el acelerante determinan la temperatura de curado, es decir, la temperatura a la que comienza el proceso de endurecimiento. Los sistemas de matriz se diferencian por su temperatura de curado y por el tipo de resina.
- 30 [0006] Del documento EP 1854828 se conocen preimpregnados para la preparación de componentes de sándwich que presentan un material laminar textil en una matriz de resina, en que la matriz de resina es un prepolímero preparado con el uso de cianatos orgánicos di o polifuncionales y alcoholes aromáticos di o polifuncionales.
- 35 [0007] A este respecto se conocen redes a base de dicianatos de bisfenol A y difenoles, preparadas por copoliciclomerización de dicianatos aromáticos y difenoles (véase Bauer y col., Networks from Dicyanate of Bisphenol A and Diphenols, Makromol. Chem. Symp. 45; 95-103 (1991)).
- 40 [0008] Además, del documento EP 0295375 se conocen adhesivos de resina y películas de matriz de resina con grupos cianato, así como preimpregnados que, para un mantenimiento más prolongado de su adhesividad, presentan papeles o láminas de separación recubiertos de silicona, en que el recubrimiento de silicona no contiene ninguno o solo pequeños restos de un catalizador metálico.
- 45 [0009] Para la preparación de los componentes de sándwich se emplean varios procedimientos diferentes. En los procedimientos, el componente se obtiene por ajuste de la estructura mencionada anteriormente en el molde y su endurecimiento en dicho molde.
- 50 [0010] En el procedimiento del saco de vacío, primeramente se pone el preimpregnado en el molde, sobre éste el papel con estructura de panal y a continuación de nuevo preimpregnado. El molde se introduce después en un saco de vacío y se practica el vacío. Cuando la estructura se ha ajustado al molde, este se calienta para iniciar el endurecimiento. En ello, la temperatura de partida depende del sistema de matriz empleado.
- 55 [0011] Otra variante del procedimiento del saco de vacío es el denominado procedimiento del autoclave. En este caso el saco de vacío que contiene la estructura y al que se ha practicado el vacío se somete a endurecimiento en un autoclave a presión elevada y alta temperatura.
- 60 [0012] En el procedimiento de compresión en caliente, la estructura formada por preimpregnado, papel con estructura de panal y preimpregnado se coloca en un molde calentado y se comprime a presión. A diferencia del procedimiento del saco de vacío, en este caso el molde se encuentra ya a la temperatura necesaria para el endurecimiento, de modo que la estructura de sándwich ha de prepararse antes de su colocación en el molde.
- 65 [0013] La resistencia a la llama desempeña un papel muy importante en los componentes aeronáuticos, especialmente en los componentes de interiores. La resistencia a la llama es la propiedad de los materiales, productos o componentes de resistir la acción de las llamas o de fuentes de ignición o la capacidad de impedir la propagación del fuego de manera energética, cinética, química o mecánica.

- 5 [0014] El término no está normalizado y la propiedad no puede medirse como tal (véase Römpp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, ed. U. Zorll, Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998; Kunststoff-Kompendium, A. Franck, Vogel Buchverlag, Wurzburg, 1996). Los procedimientos de ensayo de la resistencia a la llama imitan de manera reproducible las condiciones de un fuego en la práctica. En ello, y dependiendo del procedimiento de ensayo, se determinan distintos datos fisicoquímicos como, por ejemplo, la temperatura de inflamabilidad y la temperatura de ignición o la composición de los vapores de pirólisis.
- 10 [0015] Para satisfacer los requisitos de las propiedades FST (inflamabilidad, humo, toxicidad) en la zona de la cabina de la aviación civil, se emplea normalmente un preimpregnado a base de resinas de fenol y formaldehído (abreviado: resinas fenólicas) como material para los componentes de interiores. Las resinas fenólicas presentan un comportamiento frente al fuego de por sí adecuado para esta aplicación: producen menos gases tóxicos al arder que otros plásticos termoestables y se apagan al retirar la llama.
- 15 [0016] Las resinas fenólicas pertenecen a las resinas de condensación clásicas, es decir, polimerizan o reticulan con pérdida de agua. Dado que el preimpregnado moldeado se endurece normalmente a temperaturas superiores a 100°C, por ejemplo, de 130 a 200°C, la pérdida de agua en forma gaseosa impide la formación de una superficie compacta y cerrada. Por lo tanto, los componentes brutos presentan por lo general muy mal acabado superficial.
- 20 [0017] Para conseguir en la superficie de los componentes el color y la estructura que se desean para la cabina, dichos componentes deben barnizarse posteriormente o revestirse con láminas. Sin embargo, para ello se necesita un buen acabado superficial. Este se consigue normalmente mediante emplastecido y pulido posterior del componente, en lo que, dado el caso, estas etapas de procedimiento deben repetirse.
- 25 [0018] Esto supone un gran esfuerzo en términos de tiempo y trabajo, lo que también conlleva un alto coste.
- 30 [0019] Para ahorrar estas etapas de trabajo, es de desear el empleo de un recubrimiento en el molde. Un recubrimiento en el molde es un recubrimiento superficial que se aplica en el molde antes del moldeo y el endurecimiento de la estructura de preimpregnado o que se forma durante el proceso de moldeo. El recubrimiento en el molde debe mejorar la calidad superficial del componente bruto de modo que pueda barnizarse o revestirse sin una preparación costosa. Además, deben seguir cumpliéndose los requisitos FST.
- 35 [0020] Se conocen los sistemas de recubrimiento en el molde a base de disolventes, que se aplican sobre la superficie del molde antes de colocar el preimpregnado. Sin embargo, el empleo de estos sistemas en el procedimiento del saco de vacío no muestra los resultados deseados. Debido a la forma geométrica del molde, el vacío no elimina suficientemente el disolvente en algunas zonas del molde. Esto conduce a la formación de burbujas y cráteres en la superficie del componente durante el endurecimiento posterior a altas temperaturas.
- 40 [0021] En el procedimiento de compresión en caliente no pueden emplearse los sistemas de recubrimiento en el molde a base de disolventes, ya que la temperatura de los moldes es muy superior al punto de ebullición de los disolventes empleados normalmente. Debido a la elevada temperatura, el disolvente se evapora inmediatamente del sistema, de modo que no se obtiene una película uniforme.
- 45 [0022] Otra posibilidad son sistemas sin disolventes para recubrimiento en el molde. Un ejemplo de estos son los recubrimientos de gel que se emplean para mejorar el acabado de laminados de resinas epoxídicas.
- 50 [0023] Un objetivo de la presente invención es la mejora de la calidad superficial de componentes endurecidos de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras. En particular, la invención deberá mejorar la calidad superficial de componentes preparados a base de preimpregnados.
- 55 [0024] Este objetivo se consigue mediante el uso de una película de polímero soportada por un sustrato según la reivindicación 1, así como del procedimiento según la reivindicación 14. En las reivindicaciones subordinadas y en la descripción se indican formas de realización especiales.
- 60 [0025] Según la invención, para la preparación de la película de polímero soportada por un sustrato se emplea una matriz de resina, la cual contiene al menos un cianato orgánico aromático di o polifuncional y al menos un alcohol aromático di o polifuncional en proporciones que garantizan una relación molar entre los grupos OCN y los grupos OH en los materiales de partida de la matriz de resina entre 95:5 y 70:30, así como una carga.
- 65 [0026] En ello, preferentemente se emplean proporciones del componente de cianato y del componente de alcohol que garantizan una relación molar entre los grupos OCN y los grupos OH en los materiales de partida de la matriz de resina entre 93:7 y 75:25 y con preferencia especial entre 91:9 y 80:20.
- [0027] En las películas de polímero según la invención, la matriz de resina presenta un grado de reticulación por debajo de su punto de gelificación. Esto permite un procesado o un endurecimiento en el intervalo entre aproximadamente 100°C y 200°C. Además, por el empleo de las matrices de resina descritas en la solicitud de patente DE 102006041037.8, las películas de polímero presentan además una buena estabilidad de

almacenamiento y una baja fragilidad. Los materiales obtenidos por endurecimiento a partir de las películas de polímero según la invención presentan una elevada resistencia a la llama, ya que, al arder, su tasa de liberación de calor y su densidad de humos son bajas y los gases de combustión producidos presentan poca toxicidad.

5 [0028] Encontrar matrices de resina de cianato adecuadas para su uso en la presente invención fue difícil. Pues las resinas de cianato especialmente resistentes a la llama a base de novolacas fenólicas como, por ejemplo, las resinas PT de la empresa Lonza, tienen una temperatura de transición vítrea muy alta después de su endurecimiento total. Por consiguiente, para conseguir una conversión total de los grupos cianato, es necesario aplicar temperaturas de endurecimiento elevadas. El endurecimiento es de hecho posible a temperaturas más bajas, ya que la reacción puede acelerarse, por ejemplo, mediante el uso de catalizadores convencionales como, por ejemplo, complejos metálicos de acetilacetato. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea máxima no se reduce por el empleo de este tipo de catalizadores. Para temperaturas de endurecimiento muy inferiores a la temperatura de endurecimiento que se necesita para la máxima conversión de los grupos OCN, la reacción se detiene para una conversión de OCN determinada. Esta conversión depende de la temperatura de endurecimiento o de su diferencia con respecto a la temperatura de transición vítrea máxima, es decir, la temperatura de transición vítrea para la máxima conversión de OCN. Sin embargo, por debajo de esta conversión, las redes de cianato son frágiles.

20 [0029] Por lo tanto, podrían haberse buscado otros catalizadores que, simultáneamente fueran modificadores de la red. Estos deberían ensanchar dicha red y, a la vez, catalizar la reacción de reticulación de las resinas de cianato (trimerización). Un ensanchamiento de la red ocasionaría la reducción de la temperatura de transición vítrea, de modo que podrían elegirse temperaturas de endurecimiento por debajo de la temperatura que necesitan las resinas de cianato puras. Igualmente, de este modo podría evitarse que se presentara la fragilidad descrita anteriormente a causa de una baja conversión de grupos OCN.

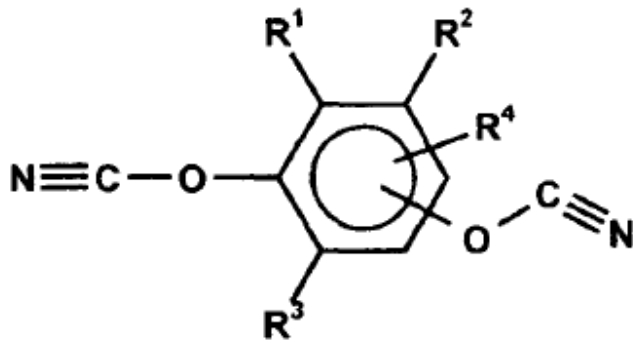
25 [0030] Si embargo, esta búsqueda resultó problemática. Por ejemplo, la adición de fenoles monofuncionales descrita en la bibliografía no resultó ser muy prometedora. Los fenoles monofuncionales, como se emplean según el estado de la técnica, se incorporan en el polímero durante la reacción.

30 [0031] El mecanismo subyacente es muy complejo. Se ha comprobado que el número de grupos OH se mantiene constante, a pesar de la incorporación de los fenoles. La razón es la siguiente: por cada grupo OH que se incorpora en un sitio, se libera un grupo OH en otro sitio. Por lo tanto, el efecto del fenol monofuncional es que, a partir de un sitio de reticulación trifuncional se obtiene una conexión difuncional, ya que el grupo OH forma un extremo de cadena en la red. De este modo, los fenoles monofuncionales reducen de manera extrema la densidad de la red. Con ello, disminuyen la temperatura de transición vítrea en una medida muy superior a lo deseado y, por lo tanto, no son adecuados para los fines de la presente invención.

40 [0032] Además, en la matriz de resina se observa un contenido de sol demasiado elevado. Otra desventaja es que en dicha matriz de resina quedan retenidos componentes con una volatilidad relativamente alta, que posteriormente pueden escapar. Esto, a su vez, ha de evitarse, ya que, según se ha descrito anteriormente, puede traer como consecuencia una calidad superficial insuficiente del recubrimiento según la invención, por ejemplo, por la formación de burbujas sobre o en la superficie. Además, los componentes de partida son volátiles, lo que puede ocasionar problemas para el procesado y el manejo.

45 [0033] Además, debido a la presencia de grupos hidroxilo en la matriz de resina, era de esperar que, al menos durante periodos prolongados, como los que pueden tener lugar durante el almacenamiento, la reacción de reticulación para obtener la película de polímero no se detuviera, como es necesario, antes de alcanzar el punto de gelificación, sino que siguiera su desarrollo hasta un grado de reticulación muy por encima del punto de gelificación. En este caso, la película de polímero ya no podría fundirse de manera homogénea y con ello no sería procesable en el sentido de la invención. Sin embargo, una buena estabilidad al almacenamiento es imprescindible, ya que las películas de polímero que se preparan según la invención con el uso de la matriz de resina deben almacenarse con frecuencia durante un espacio de tiempo prolongado antes de pasar a la etapa de endurecimiento definitiva.

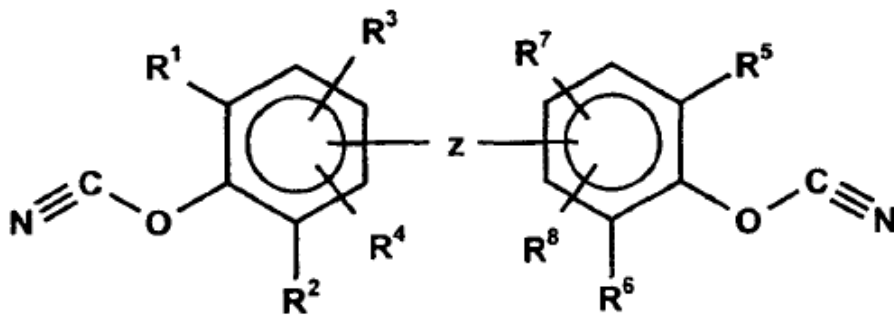
50 [0034] La elección del cianato multifuncional para emplear como componente de partida para la matriz de resina no es crítica. En principio, puede emplearse cualquier cianato aromático que sea al menos difuncional. Preferentemente, para la preparación de la matriz de resina, se emplean uno o varios cianatos orgánicos aromáticos di o polifuncionales, elegidos de los cianatos aromáticos de la fórmula I



I

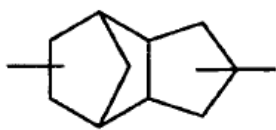
5 en la que R¹ y R⁴, independientemente entre sí, son hidrógeno, un alquilo C₁-C₁₀-, cicloalquilo C₃-C₈-, alcoxi C₁-C₁₀-lineal o ramificado, halógeno, fenilo o fenoxi, en que los grupos alquilo o arilo pueden estar fluorados o parcialmente fluorados,

de los cianatos aromáticos de la fórmula II

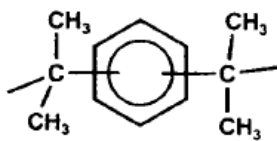


II

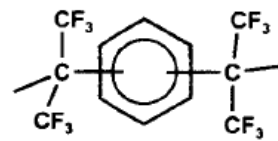
10 en la que R⁵ a R⁸ son como R¹ a R⁴ y z es un enlace químico SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileno C₁-C₁₀-, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenoxialquileno con alquileno C₁-C₈-, S, Si(CH₃)₂ o un resto de la fórmula IIa, IIb o IIc



IIa

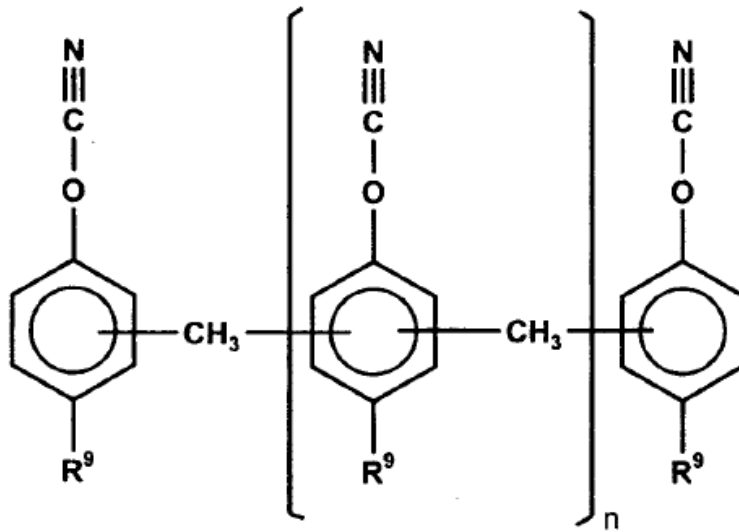


IIb



IIc,

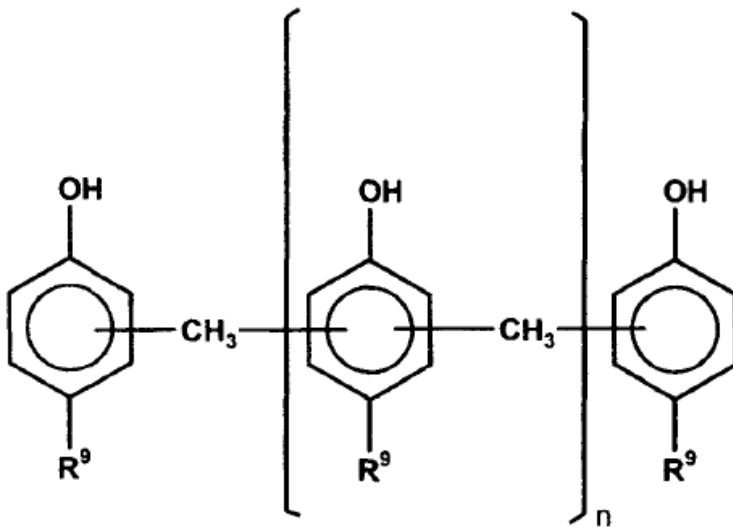
15 o de los cianatos aromáticos de la fórmula III



III

5 en la que R^9 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} y n representa un valor de 0 a 20. Los mencionados cianatos pueden emplearse como monómeros o como polímeros prerreticulados, solos o en mezclas entre sí o mezclados con otros cianatos monofuncionales o polifuncionales.

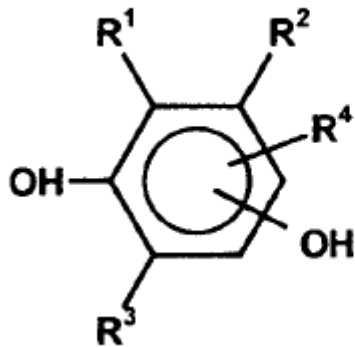
10 [0035] Con preferencia especial, para la preparación de la matriz de resina se emplean uno o varios cianatos orgánicos aromáticos di o polifuncionales, que se eligen entre cianatos de novolacas, derivados de dicianato de bisfenol A, dicianatos de 4,4'-etilidifenilo o compuestos de la fórmula III



VI

15 en la que n es igual a 1, 2 o 3, R^9 es un hidrógeno y cada uno de los grupos metileno está en posición *orto* con respecto al grupo cianato.

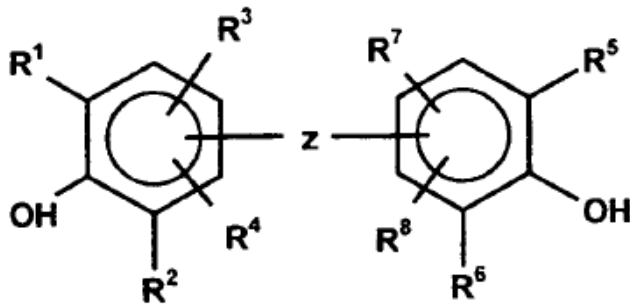
[0036] Los alcoholes aromáticos di o polifuncionales (multivalentes) que han de emplearse son preferentemente compuestos de la fórmula IV



IV

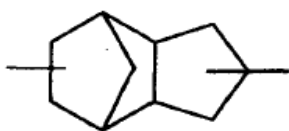
5 en la que R^1 a R^4 , independientemente entre sí, son hidrógeno, un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ -, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -lineal o ramificado, halógeno, fenilo o fenoxi, en que los grupos alquilo o arilo pueden estar fluorados o parcialmente fluorados,

compuestos de la fórmula V

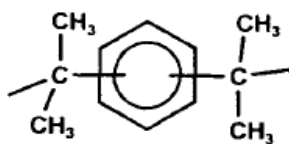


V

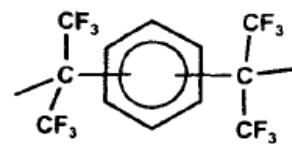
10 en la que R^5 a R^6 son como R^1 a R^4 y z es un enlace químico SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $\text{CH}(\text{CH}_3)$, isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileno $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, O , NR^9 , $\text{N}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{CH}$, COO , $\text{CH}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}$, alquilenoxialquileno con alquileno $\text{C}_1\text{-C}_8$ -, S , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ o un resto de la fórmula IIa, IIb o IIc



IIa



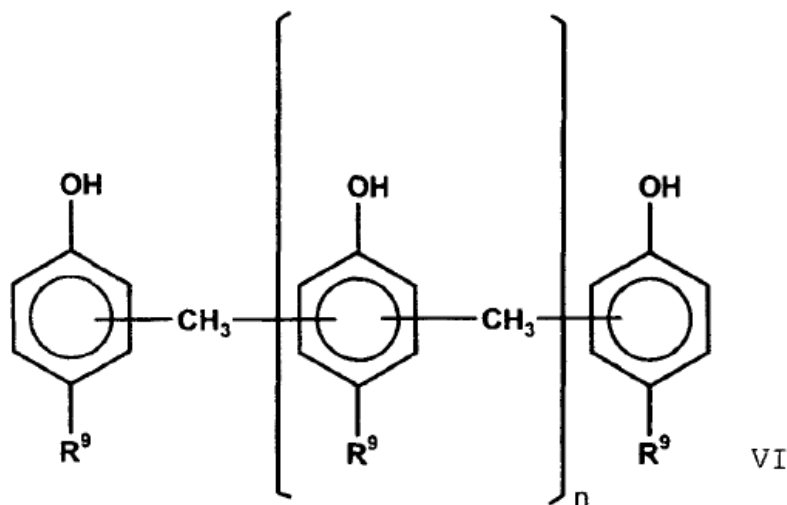
IIb



IIc,

15

o compuestos de la fórmula VI



en la que R^9 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} - y n representa un valor de 0 a 20. Los mencionados alcoholes pueden emplearse también como monómeros o como polímeros prerreticulados, solos o en mezclas entre sí o mezclados con otros alcoholes mono, di o polifuncionales.

[0037] Preferentemente, los alcoholes aromáticos multivalentes son fenoles di o polifuncionales. Pero también pueden emplearse, por ejemplo, compuestos aromáticos condensados como, por ejemplo, derivados de naftol. Con preferencia especial se emplean alcoholes difuncionales aromáticos, en los que cada uno de los grupos hidroxilo está unido directamente al anillo aromático. Se prefieren bisfenoles como, por ejemplo, bisfenol A, 4,4'-etilidendifenol y sulfuro de bishidroxifenilo.

[0038] Aunque, con los alcoholes aromáticos según se describen anteriormente, se emplean compuestos cuyo efecto catalítico haría esperar una continuación de la reacción de la matriz de resina, de manera sorprendente se alcanzó la latencia.

[0039] En este contexto, la latencia significa que después del tratamiento térmico, la reacción de reticulación de la matriz de resina para obtener la película de polímero se detiene antes de alcanzar el punto de gelificación durante periodos prolongados como los que pueden presentarse en el almacenamiento. En este caso, la película de polímero todavía puede fundirse homogéneamente y con ello, es procesable en el sentido de la invención.

[0040] Esta latencia permite la fabricación, el transporte y el almacenamiento de las películas de polímero preparadas según la invención con el uso de la matriz de resina.

[0041] Mediante el uso según la invención de la matriz de resina, en el que los componentes de cianato definidos anteriormente se modifican con los fenoles multivalentes definidos anteriormente, se hace posible el endurecimiento de las películas de polímero de la presente invención a temperaturas moderadas, por ejemplo, en el intervalo de 100°C a 200°C .

[0042] Al contrario que en la conocida modificación de cianatos con epóxidos, se mantiene la resistencia intrínseca a la llama. Por lo tanto, preferentemente, la matriz de resina usada según la invención y la película de polímero según la invención no deben contener ningún componente de resina epoxídica.

[0043] Dado el caso, la reactividad de la matriz de resina empleada según la invención puede aumentarse mediante la adición de catalizadores conocidos como, por ejemplo, un acetilacetonato metálico.

[0044] La matriz de resina usada según la invención presenta una resistencia intrínseca a la llama de por sí, por su estructura reticular (como consecuencia de la estructura heteroaromática y del alto contenido de nitrógeno). Esta combina una baja tasa de liberación de calor con una baja densidad de humos y una pequeña proporción de gases tóxicos al arder. Para satisfacer requisitos especiales, en particular los requisitos de las propiedades FST (inflamabilidad, humo, toxicidad) en la zona de la cabina de la aviación civil, las películas de polímero soportadas por un sustrato según la invención pueden presentar uno o varios retardantes de llama adicionales. Se prefieren retardantes de llama inorgánicos, retardantes de llama con halógenos, nitrógeno o boro, retardantes de llama intumescentes o sus mezclas.

[0045] Los retardantes de llama inorgánicos adecuados son, por ejemplo, cargas inorgánicas no combustibles como, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, óxidos mixtos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, fosfatos,

5 fluoruros de Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Cd, W, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, óxidos (hidróxidos) de aluminio, óxido de magnesio, trihidróxido de aluminio, dihidróxido de magnesio, fosfatos metálicos, polifosfatos de amonio, boratos, boratos de cinc, tetraborato de sodio decahidratado, ácido bórico, trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, fósforo rojo, óxidos de silicio naturales o sintéticos como, por ejemplo, tierra de diatomeas, sílice, cuarzo, cristobalita, silicatos, talco, caolín, mica, asbesto, polvo de piedra pómez, perlita, feldespato, mulita, wollastonita, vermiculita, basalto, pizarra en polvo, polvo de vidrio, lava o silicatos de aluminio entrecruzados con cuarzo, óxidos de silicio sintéticos como, por ejemplo, ácido silícico pirógeno, ácido silícico precipitado, dióxidos de silicio, geles de sílice, silicio fundido, filosilicatos, bentonita, sulfatos de metales del segundo grupo fundamental como, por ejemplo sulfato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de bario, carbonatos sintéticos y naturales como, por ejemplo, carbonato de calcio, greda, calcita o dolomita, carburo de silicio, lana de roca, grafito, esferas de vidrio, esferas de vidrio huecas, cargas fibrosas como, por ejemplo, asbesto, pigmentos inorgánicos o colorantes.

15 [0046] Algunos retardantes de llama con halógenos adecuados son, por ejemplo, óxido de decabromodifenilo, etano-1,2-bis(pentabromofenol), etilenbis(tetrabromoftalimida), poliestireno bromado, tribromodifeniléter, tetrabromodifeniléter, pentabromodifeniléter, hexabromo-difeniléter, heptabromodifeniléter, octabromodifeniléter, nonabromodifeniléter, decabromodifeniléter, tetrabromo-bisfenol A y sus derivados, bifenilos polibromados como, por ejemplo, decabromobifenilo, hexabromociclododecano, anhídrido del ácido tetrabromoftálico (TBPA), diéster de TBPA / éter de etilenbis(tetrabromoftalimida) (EBTBP), sales de tetrabromoftalatos, dibromometildibromociclohexano, etilenbis(dibromonorbomnadicarboximida), dibromoneo-pentilglicol (DBNPG), tribromoneopentilalcohol (TNBPA), bromuro de vinilo (VBr), 2,4,6-tribromofenol (TBP), bis(tribromofenoxi)etano (HBPE), tribromofenilaliléter (TBP-AE), poli(óxido de dibromofenileno) (PDBPO), pentabromometilbenceno (5BEB), tetradecabromodifenoxi-benceno (TDBDPB), poli(acrilato de pentabromobencilo) (PBB-PA) y polidibromoestireno (PDBS).

25 [0047] Algunos retardantes de llama con nitrógeno adecuados son, por ejemplo, melamina o sales de melamina de los ácidos bórico, fosfórico u otros ácidos inorgánicos.

30 [0048] Algunos retardantes de llama con fósforo adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, polifosfato de amonio, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, resorcinolbis(fosfato de difenilo), éster dimetilico del ácido (2-((hidroximetil)carbamil)etil)fosfónico, tetra-fenilresorcinolbis(fosfato de difenilo) o fosfinatos orgánicos.

[0049] Algunos retardantes de llama con boro adecuados son, por ejemplo, ácido bórico, bórax, boratos, borato de cinc, metaborato de bario, metaborato de calcio, tetrafluoroborato de sodio o tetrafluoroborato de potasio.

35 [0050] Algunos retardantes de llama intumescentes adecuados son, por ejemplo, melamina pura, monofosfato de melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, pirofosfato de melamina, melam (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina-*N*-(4,6-diamino-1,3,5-triazina-2-ilo)), melon (-2,5,8-triamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno) [n° CAS 1502-47-2], melon (poli[8-amino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenalen-2,5-diil]imino) o grafito expandido.

40 [0051] Algunos retardantes de llama preferidos especialmente son, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados y boratos de Al, Mg, Ti, Si, Sb, Fe y Zn, esferas de vidrio o esferas de vidrio huecas, tetrabromobisfenol A, tetradecabromodifenoxibenceno, poliestireno bromado, polidibromoestireno (PDBS), decabromodifeniléter y sus derivados, difenilos polibromados y 2,4,6-tribromofenol y mezclas de dos o más de los retardantes de llama mencionados previamente.

45 [0052] En una forma de realización preferida de la invención, se añaden a la matriz de resina una o varias sustancias adicionales para el ajuste de la viscosidad y de las propiedades reológicas. La matriz de resina usada según la invención, por sí sola, puede presentar una viscosidad demasiado baja para el procesado posterior para obtener la película de polímero soportada por un sustrato. Así, pueden emplearse sustancias adecuadas que ajusten la viscosidad de la matriz de resina o de la mezcla que se emplea según la invención para la preparación de la película de polímero. Algunas sustancias adecuadas son, por ejemplo, dióxido de silicio, materiales cerámicos o silicatos modificados orgánicamente. Estas sustancias pueden emplearse individualmente o como mezclas.

50 [0053] En otra forma de realización preferida de la presente invención se emplean otros aditivos que influyen en las propiedades de la invención. El experto ya conoce los aditivos empleados normalmente para la preparación de barnices y sustancias de recubrimiento (véase "Lackadditive", Bieleman, Johan; Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 1998). Algunos aditivos adecuados son, por ejemplo, agentes modificantes de la superficie, especialmente agentes reductores de la tensión superficial como, por ejemplo, polímeros modificados con fluorocarbono.

60 [0054] Para mantener una superficie uniforme y cerrada en el componente recubierto según la invención, la película de polímero preparada según la invención no contiene fibras de plástico, vidrio ni carbono, especialmente no contiene tejidos ni telas no tejidas.

65 [0055] En una forma de realización preferida de la invención, las sustancias adicionales se emplean en una proporción del 0% al 85%, preferentemente del 5% al 75%, con preferencia especial del 10% al 70% con respecto a la masa de la película de polímero tratada térmicamente.

- 5 [0056] En una forma de realización preferida de la invención, para la preparación de la matriz de resina, el componente de cianato y el componente de alcohol se disuelven en cantidades adecuadas y, en general, por separado o conjuntamente en un disolvente adecuado. Las cantidades adecuadas en el sentido de la presente invención son aquellas cantidades de los componentes de cianato y alcohol que garanticen el alcance de las relaciones molares mencionadas anteriormente entre los grupos OCN y los grupos OH. Los disolventes adecuados para los componentes de cianato y alcohol son conocidos por el experto; algunos disolventes empleados con frecuencia son, por ejemplo, metiletilcetona o acetona. Las disoluciones preparadas por separado se mezclan a continuación.
- 10 [0057] En otra forma de realización de la invención, el componente de cianato también puede fundirse sin disolventes a temperaturas moderadas (por ejemplo, en el intervalo entre 40°C y 80°C). El componente de alcohol se añade después en una cantidad adecuada para conseguir la relación molar necesaria.
- 15 [0058] Dado el caso, puede añadirse un catalizador para acelerar la reticulación, por ejemplo, un complejo metálico de acetilacetato.
- 20 [0059] Para la preparación según la invención de la película de polímero se añaden una o más sustancias adicionales a la matriz de resina. Estas pueden añadirse a una de las disoluciones o a la única disolución o a la disolución conjunta de los componentes de cianato y alcohol en un momento cualquiera. Si se trabaja en ausencia de disolventes, las sustancias adicionales se añaden a la mezcla sin disolventes o a uno de los componentes de partida. Si se añaden cargas, por lo general se lleva a cabo una dispersión con los adyuvantes habituales.
- 25 [0060] Preferentemente, en particular las cargas se añaden al componente de cianato antes de que este se mezcle con el componente de alcohol, ya que por la agitación en la mezcla altamente viscosa se produce calor que aumenta en gran medida la reactividad y, en el caso más desfavorable, puede conducir al endurecimiento total de toda la mezcla. Después se añade el componente de alcohol.
- 30 [0061] A continuación, la mezcla se aplica en forma de una capa sobre un sustrato adecuado, por ejemplo, mediante una distribución uniforme de la mezcla sobre el sustrato. El experto conoce los procedimientos habituales para la aplicación de una capa como, por ejemplo, con rasqueta o rodillo, por pulverización, vertido, inmersión, remojo, aplicación con pincel, extendido o centrifugado.
- 35 [0062] La mezcla se aplica sobre un sustrato que sirve como material de soporte y protección para la película de polímero. El sustrato vuelve a retirarse de la película de polímero después de aplicar dicha película de polímero sobre el preimpregnado y preferentemente antes del endurecimiento de este.
- 40 [0063] Como materiales de soporte son adecuados especialmente papeles o láminas de plástico que puedan separarse de la película de polímero según la invención. En ello, es conveniente el uso de láminas o papeles de materiales que presenten una pequeña tensión superficial con respecto al agua, es decir sean hidrófugos o aquellos que estén recubiertos por tales materiales. Preferentemente, el material básico para las láminas de plástico es un termoplástico, con preferencia especial un polipropileno. Como recubrimiento es especialmente adecuado un recubrimiento de silicona por uno o los dos lados.
- 45 [0064] Preferentemente, la mezcla según la invención se aplica sobre el sustrato con un espesor de capa que garantice que la película de polímero preparada según la invención presente un espesor de 1 µm a 500 µm, preferentemente de 1 µm a 200 µm. Se prefiere especialmente aplicar la mezcla con un espesor de capa que garantice que la película de polímero presente un espesor de 1 µm a 150 µm, con mayor preferencia de 1 µm a 100 µm, con la máxima preferencia de 1 µm a 70 µm.
- 50 [0065] A continuación, la mezcla aplicada como capa se trata térmicamente a una temperatura entre 40°C y 160°C. Mediante el tratamiento térmico, la matriz de resina prepolimeriza, es decir, se reticula. La temperatura ha de elegirse aquí de tal modo que el disolvente presente en su caso se elimine, pero no se alcance el punto de gelificación de la matriz de resina. Además, si se usa una lámina termoplástica como sustrato de soporte, ha de tenerse cuidado de que la lámina no se ablande.
- 55 [0066] Las condiciones del tratamiento térmico, por ejemplo, la temperatura y duración, determinan el grado de prepolimerización o de reticulación. Este se elige de acuerdo con los requisitos correspondientes, aunque, como ya se ha mencionado, ha de cuidarse de que quede por debajo del punto de gelificación, para que sea posible un nuevo refundido y un moldeado posterior. Preferentemente, el tratamiento térmico tiene lugar entre 40°C y 160°C, preferentemente entre 50°C y 130°C y, con preferencia especial, entre 60°C y 100°C.
- 60 [0067] Dado el caso, la mezcla que se emplea para la preparación según la invención de la película de polímero puede almacenarse a granel sin secado previo, antes de moldearla como capa. Independientemente de la forma, durante el almacenamiento se mantiene preferentemente refrigerada, a una temperatura generalmente de -40°C a 0°C, preferentemente de -26°C.
- 65

[0068] Además, la película de polímero preparada según la invención, puede presentar una ligera adhesividad, para que quede adherida al aplicarla sobre un preimpregnado, un componente bruto o la superficie interior de un molde. Por un lado, la adhesividad debe ser suficiente para impedir deslizamientos. Por otro lado, debe ser lo suficientemente baja para poder retirar fácilmente la película de polímero de la superficie del preimpregnado, el componente o el molde, sin dañarla ni destruirla. Dado el caso, la adhesividad puede ser ajustada sin mayores dificultades por el experto con los agentes adecuados.

[0069] La película de polímero soportada por un sustrato preparada según la invención se emplea en el procedimiento según la invención para el recubrimiento superficial de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras, preparados con el uso de preimpregnados, en lo que la película de polímero se aplica por el lado de la resina sobre una superficie de preimpregnado antes del moldeo y endurecimiento de la estructura de material compuesto, el sustrato de soporte se retira y, seguidamente, la estructura de material compuesto, con la película de polímero añadida, se somete a una temperatura elevada para su endurecimiento.

[0070] La película de polímero de la presente invención se endurece a temperaturas de 100 a 200°C, preferentemente de 130°C a 190°C, con preferencia especial de 150°C a 170°C (correspondientes a la temperatura de curado).

[0071] Los componentes de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras, en particular los componentes de interiores, se preparan normalmente a base de preimpregnado en un procedimiento de prensado de núcleos, es decir, a presión en un procedimiento de autoclave o de compresión en caliente, en lo que la presión se elige de modo que el núcleo de estructura de panel también se deforme ligeramente. La película de polímero soportada por un sustrato según la invención se emplea en estos procedimientos como recubrimiento en el molde. En ello, esta película de polímero puede aplicarse, por ejemplo, sobre la estructura de preimpregnado poco antes de su endurecimiento o sobre el preimpregnado mismo ya durante la preparación de dicho preimpregnado y, dado el caso, unirse a este.

[0072] La película de polímero de la presente invención puede emplearse, por ejemplo, en un procedimiento de una etapa, en el que la película de polímero soportada por un sustrato según la invención se aplica sobre la superficie de una estructura de preimpregnado y esta estructura se ajusta a un molde después de retirar el sustrato y se extrae de dicho molde después de su endurecimiento.

[0073] La película de polímero de la presente invención puede emplearse también, por ejemplo, en un procedimiento de dos etapas, en el que la estructura de preimpregnado se endurece primeramente en el molde, después del endurecimiento se extrae del molde y entonces se aplica la película de polímero sobre el componente, el componente recubierto con la película de polímero vuelve a endurecerse en el molde después de retirar el sustrato y el componente recubierto se extrae del molde después de su endurecimiento.

[0074] Dado que la película de polímero soportada por un sustrato según la invención impide el escape de componentes de alta volatilidad de la estructura de preimpregnado a través de la formación de una película muy densa y cerrada, puede usarse preferentemente como recubrimiento de preimpregnados que contienen resinas fenólicas en un procedimiento de una etapa.

[0075] En una forma de realización especial de la presente invención, la película de polímero se aplica sobre la superficie de una estructura de preimpregnado, la estructura de preimpregnado se coloca en un molde precalentado después de retirar el sustrato, el molde se comprime a presión y la estructura de preimpregnado se endurece. Se prefiere una estructura de sándwich con un núcleo de estructura de panel entre dos capas de preimpregnado con resinas fenólicas y un tiempo de endurecimiento de 2 a 20 minutos, con preferencia especial de 5 a 15 minutos, a temperaturas entre 100°C y 200°C, con preferencia especial de 140°C a 170°C, con preferencia muy especial a 160°C y a una presión de 150 a 800 kPa (1,5 a 8 bar), con preferencia especial a 400 kPa (4 bar).

[0076] Las propiedades FST de un componente de material compuesto de plástico reforzado con fibras recubierto según la presente invención pueden comprobarse, por ejemplo, con los procedimientos de ensayo de resistencia a la llama relevantes para la aviación, como el estándar internacional ISO TC92/SC1 o la directiva de Airbus ABD0031.

[0077] A continuación se explica la invención en más detalle mediante ejemplos.

Ejemplo 1: preparación de la película de polímero

[0078] El componente de cianato se desgasifica, se funde a temperaturas suaves adecuadas y, en caso necesario, se disuelve con acetona. El componente de alcohol se disuelve por separado en acetona. Las cargas y los retardantes de llama (véase la tabla 1) se añaden al componente de cianato. A continuación, se reúnen los componentes y se mezclan con agitación. Dado el caso, se ajusta la viscosidad de la mezcla mediante la adición de otras cargas o aditivos. Cada una de las mezclas obtenidas se aplica con rasqueta sobre un lado de una lámina siliconizada por los dos lados. A continuación, la lámina así recubierta se somete a un tratamiento térmico en una estufa, a temperaturas entre 60°C y 100°C y durante un espacio de tiempo de 1 minuto a 40 minutos. En ello, las

condiciones del tratamiento térmico se eligen en función de la matriz de resina, de modo que el grado de prepolimerización o de prerreticulación de la película de polímero quede por debajo de su punto de gelificación.

Tabla 1

5

Composición de mezclas para la preparación de la película de polímero							
Ejemplo	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Componentes	Cantidad en partes en masa						
Componente de cianato							
Oligo(3-metilen-1,5-fenilen) cianato	65	65	65	65	65	65	65
dicianato de 4,4'-etilidendifenilo	25	25	25	25	25	25	25
Componente de alcohol							
Sulfuro de bishidroxifenilo	-	-	-	-	-	-	10
Bisfenol A	10	10	10	10	10	10	-
Disolvente							
Acetona	-	-	-	-	-	-	s.r.*
Otras sustancias							
Polímero modificado con fluorocarbono	2	2	2	2	2	2	2
Fosfinato orgánico	50	25	30	30	-	30	
Bentonita organófila	10	10	-	-	-	-	
Esferas de vidrio huecas	-	-	-	-	-	5	
Ácido silícico pirógeno	-	-	4	4	4	2	4
Pigmento	5	-	-	5	5	5	5
*según se requiera (s.r.)							

Ejemplo 2: preparación de un componente de interiores para la aviación recubierto

- 10 [0079] Un núcleo con estructura de panal de papel Nomex se recubre por los dos lados superficialmente con capas de preimpregnado impregnadas con resina fenólica. Una película de polímero del ejemplo 1 se aplica por el lado de la resina sobre las superficies de dicha estructura. A continuación se retira la lámina de soporte, la estructura se coloca en un molde calentado a 160°C y este se cierra. Se aplica una presión de aproximadamente 400 kPa (4 bar) y el componente se comprime a 160°C durante aproximadamente 15 minutos. Durante el tiempo de compresión, la estructura se moldea en el molde y se endurece en este. A continuación, el componente preparado se extrae del molde.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Uso de una película de polímero soportada por un sustrato, que comprende una película de una matriz de resina que se prepara con el empleo de

(a) al menos un cianato orgánico aromático di o polifuncional y

(b) al menos un alcohol aromático di o polifuncional,

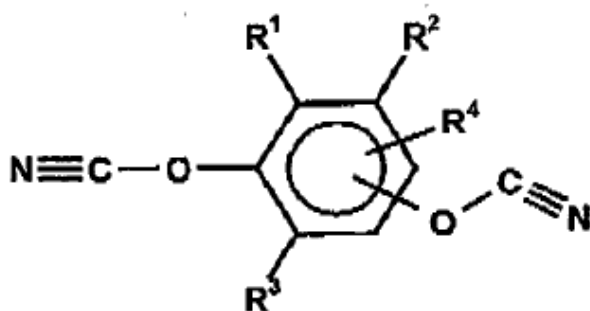
en proporciones que garantizan una relación molar entre los grupos OCN y los grupos OH en los materiales de partida para la preparación del prepolímero entre 95:5 y 70:30, así como

(c) al menos una carga,

en que la matriz de resina presenta un grado de reticulación por debajo de su punto de gelificación y

en que la película no contiene fibras de plástico, vidrio ni carbono, como recubrimiento superficial de componentes de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras preparados por el procedimiento de prensado de núcleos a partir de estructuras de materiales compuestos que contienen un núcleo y al menos una capa de preimpregnado, caracterizado porque la película de polímero se aplica por el lado de la resina sobre una superficie de preimpregnado antes del endurecimiento de la estructura de material compuesto y, dado el caso, antes de su moldeo, en que el endurecimiento tiene lugar bajo presión y a temperatura elevada.

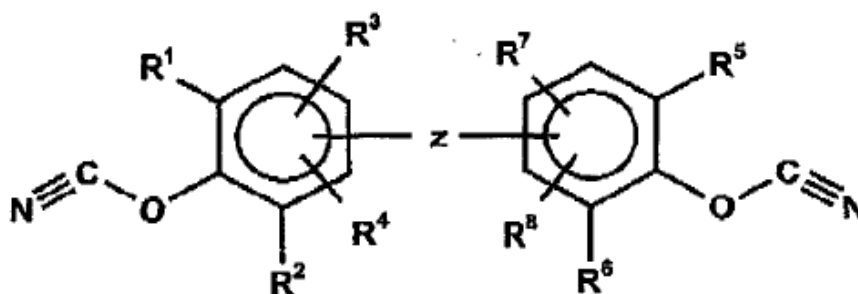
2. Uso según la reivindicación 1, en que el cianato orgánico aromático di o polifuncional o uno de estos cianatos se elige entre los cianatos aromáticos de la fórmula I



I

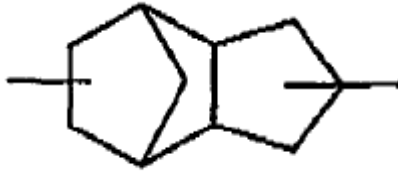
en la que R¹ y R⁴, independientemente entre sí, son hidrógeno, un alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₁₀- lineal o ramificado, halógeno, fenilo o fenoxi, en que los grupos alquilo o arilo pueden estar fluorados o parcialmente fluorados,

entre cianatos aromáticos de la fórmula II

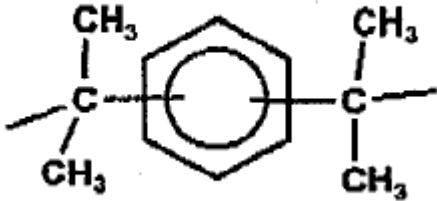


II

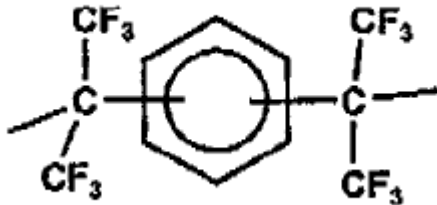
en la que R⁵ a R⁸ son como R¹ a R⁴ y z es un enlace químico SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), isopropileno, hexafluoroisopropileno, alquilenos C₁-C₁₀, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenoxialquilenos con alquilenos C₁-C₈, S, Si(CH₃)₂ o



o

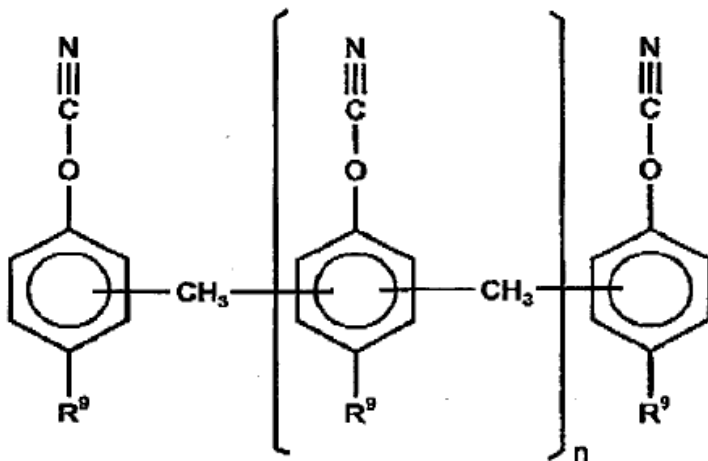


o



5

y entre cianatos aromáticos de la fórmula III



III

10

en la que R^9 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} - y n representa un valor de 0 a 20, así como entre prepolímeros de los cianatos mencionados anteriormente.

15

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el alcohol aromático di o polifuncional o uno de estos alcoholes se elige entre compuestos con las estructuras II y III indicadas en la reivindicación 2 para cianatos, en las que los grupos cianato se sustituyen por grupos hidroxilo.
4. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cianato orgánico di o polifuncional o uno de estos cianatos se elige entre cianatos de novolacas, el derivado de dicianato de

bisfenol A, dicianato de 4,4'-etilidendifenilo y compuestos de la fórmula III según la reivindicación 2, en la que n es 1, 2 o 3, R⁹ es hidrógeno y el grupo metileno está en cada caso en posición *orto* con respecto al grupo cianato y/o el alcohol aromático di o polifuncional o uno de estos alcoholes se elige entre bisfenol A y sulfuro de bishidroxifenilo.

- 5
5. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la carga o al menos una de las cargas se elige entre sales organofosforadas.
- 10
6. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la carga o al menos una de las cargas se elige entre dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas modificadas orgánicamente o siloxanos o mezclas de estos.
- 15
7. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la proporción de la carga en la mezcla es de hasta el 50% en masa.
- 20
8. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la película de polímero presenta uno o varios retardantes de llama, elegidos del grupo formado por retardantes de llama inorgánicos, con halógenos, con nitrógeno, con boro o intumescentes.
- 25
9. Uso según la reivindicación 8, en que al menos un retardante de llama se elige entre óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, boratos de Al, Mg, Ti, Si, Sb, Fe o Zn, esferas de vidrio, esferas de vidrio huecas, tetrabromobisfenol A, tetradecabromodifenoxibenceno, poliestireno bromado, polidibromoestireno (PDBS), decabromodifeniléter o sus derivados, bifenilos polibromados o 2,4,6-tribromofenol.
- 30
10. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la mezcla presenta al menos otro aditivo.
- 35
11. Uso según la reivindicación 10, en que el aditivo se elige entre agentes tensioactivos.
- 40
12. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la película de polímero presenta como sustrato una lámina de soporte compuesta de un material termoplástico.
- 45
13. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en que la película de polímero presenta un espesor de 1 a 500 µm.
- 50
14. Procedimiento para el recubrimiento superficial de componentes de materiales compuestos de plástico reforzado con fibras, caracterizado porque
- a) una película de polímero soportada por un sustrato que comprende una matriz de resina aplicada sobre un sustrato que se prepara con el empleo de
- (i) al menos un cianato orgánico aromático di o polifuncional y
- (ii) al menos un alcohol aromático di o polifuncional en proporciones que garantizan una relación molar entre los grupos OCN y los grupos OH en los materiales de partida para la preparación del prepolímero entre 95:5 y 70:30, así como
- (iii) al menos una carga,
- en que la matriz de resina presenta un grado de reticulación por debajo de su punto de gelificación y en que la película no contiene fibras de plástico, vidrio ni carbono,
- se aplica por el lado de la resina sobre la superficie de preimpregnado de un material compuesto de plástico reforzado con fibras,
- 55
- b) el sustrato se retira de la película de polímero antes del endurecimiento y
- c) la estructura de material compuesto con la película de polímero añadida se transforma y endurece a una temperatura en el intervalo de 130 a 200° y a una presión en el intervalo de 150 a 800 kPa (1,5 a 8 bar) durante un espacio de tiempo de 5 a 30 minutos.
- 60
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la película de polímero se coloca sobre la estructura de material compuesto antes de su moldeo.
- 65
16. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la película de polímero se coloca primeramente en el molde y después se coloca la estructura de material compuesto sobre la película de polímero que se encuentra en el molde.