

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 904**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/10 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2014 PCT/EP2014/051463**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO2014118101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2014 E 14701736 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2951233**

54 Título: **Procedimiento para preparar un material compuesto reforzado con fibras**

30 Prioridad:

29.01.2013 EP 13153074
05.02.2013 US 201361760818 P

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

14.06.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

STEENSMA, MARIA;
REIJNDERS, JOHANNES MARTINUS GERARDUS
MARIA;
ZUIJDERDUIN, ALBERT, ROLAND;
GOMES SANTANA, SUSANA y
TALMA, AUKE GERARDUS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 904 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

Procedimiento para preparar un material compuesto reforzado con fibras

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar un material compuesto reforzado con fibras con composiciones curables con radicales que comprenden fibras.

5 Los materiales basados en polímeros pueden reforzarse con fibras con el fin de añadir rigidez e impedir la propagación de fisuras. Las fibras delgadas pueden tener una resistencia muy alta y, siempre que estén mecánicamente bien unidas a la matriz, pueden mejorar mucho las propiedades globales de los materiales compuestos.

10 Hay dos categorías principales de materiales compuestos reforzados con fibras: los materiales reforzados con fibras cortas y los reforzados con fibras continuas. Los materiales reforzados con fibras continuas con frecuencia constituyen una estructura estratificada o laminada. Los estilos de fibras tejidas y continuas están típicamente disponibles en una variedad de formas, que están impregnadas con la resina.

15 Las fibras cortas se emplean típicamente en el moldeo por compresión y en operaciones de moldeo de láminas. Tienen la forma de escamas, astillas o dispuestas al azar. Las fibras comunes usadas para reforzar incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa (fibra de madera, fibra de papel, paja), polímeros de alta resistencia tales como aramida, y fibras naturales.

20 Para el curado de las resinas en general se aplican sistemas redox. Los sistemas redox convencionales comprenden un agente oxidante (por ej., un peróxido) y un ion metálico de transición soluble como agente acelerante. El agente acelerante sirve para aumentar la actividad del agente oxidante a temperaturas más bajas y, consecuentemente, a acelerar la velocidad de curado.

Los sistemas acelerantes típicos comprenden una sal o un complejo de un metal de transición. Lo más frecuentemente, el metal de transición usado para este fin es cobalto.

25 Los sistemas redox basados en cobalto funcionan muy bien en sistemas exentos de agua. Sin embargo, tan pronto como la composición de resina contenga cantidades significativas de agua, el curado es afectado adversamente, dando lugar a largos tiempos de formación de gel y a picos exotérmicos bajos. Esto quiere decir que todas las fibras tienen que ser completamente secadas antes de su uso en la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras. Las fibras que atraen agua de la atmósfera y las fibras (naturales) que contienen agua tienen por tanto que secarse completamente antes de su uso e incluso necesitan usarse en una atmósfera seca.

30 Ahora, sorprendentemente se ha encontrado que los sistemas redox basados en compuestos de Cu, Mn, y/o Fe funcionan bien en la presencia de fibras que contienen agua. Lo que es más, el uso de este sistema de curado en combinación con fibras que contienen agua conduce a propiedades significativamente mejores del material compuesto reforzado con fibras resultante – por ej., mayor resistencia, menor rigidez, y mejor adsorción de los choques – en comparación con los materiales compuestos fabricados con fibras secas o sistemas secos basados en Co.

35 La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de un material compuesto que comprende la etapa de poner en contacto: (i) una resina curable mediante radicales, (ii) fibras con un contenido total de agua de 5-20% en peso, basado en el peso total de las fibras, (iii) al menos un compuesto de metal de transición seleccionado de compuestos de manganeso, hierro y cobre, y (iv) un peróxido.

40 La invención también se refiere a una composición curable mediante radicales que comprende: (i) una resina curable mediante radicales, (ii) fibras con un contenido total de agua de 0,5-20% en peso, basado en el peso total de las fibras, y (iii) al menos un compuesto de metal de transición seleccionado de compuestos de manganeso, hierro y cobre.

45 La invención además se refiere a una composición de dos componentes que comprende dicha composición curable mediante radicales (componente A) y un peróxido (componente B) como componentes separados los cuales pueden mezclarse para iniciar el curado.

50 Las resinas adecuadas para curar según la invención incluyen resinas alquídicas, resinas de poliésteres insaturados (UP), resinas de ésteres vinílicos, resinas de (met)acrilatos. Las resinas preferidas son las resinas de (met)acrilatos, las resinas de UP y las resinas de ésteres vinílicos. La resina curable con radicales libres puede combinarse con otros tipos de resinas, tales como resinas epoxi. Una combinación de resinas preferida que puede usarse en el procedimiento de la presente invención es una combinación de una resina de UP y una resina epoxi.

En el contexto de la presente solicitud, las expresiones “resina de poliésteres insaturados” y “resina de UP” se refieren a la combinación de una resina de poliésteres insaturados y a un compuesto monómero etilénicamente insaturado. La expresión “resina de ésteres vinílicos” se refiere a una resina producida mediante la esterificación de una resina epoxi con un ácido monocarboxílico insaturado, y disuelta en un compuesto monómero etilénicamente

insaturado (por ej., estireno). Las resinas de UP y las resinas de ésteres vinílicos que se definieron anteriormente son de uso común y están comercialmente disponibles.

Las resinas de UP adecuadas para curar mediante el procedimiento de la invención son denominadas orto-resinas, iso-resinas, iso-npg resinas, y resinas de dicitropentadieno (DCPD). Ejemplos de tales resinas son resinas tipo maleico, fumárico, alílico, vinílico y epoxi, resinas de bisfenol A, resinas tereftálicas, y resinas híbridas. En esta solicitud, las resinas de acrilatos y metacrilatos sin un compuesto monómero etilénicamente insaturado adicional se denominan resinas de (met)acrilatos.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados adecuados para que estén presentes en resinas de UP y de ésteres vinílicos incluyen estireno y derivados de estireno como α -metil-estireno, viniltolueno, indeno, divinilbenceno, vinilpirrolidona, vinilsiloxano, vinil-caprolactama, estilbeno, pero también ftalato de dialilo, dibencilideno acetona, alil benceno, metacrilato de metilo, metacrilato, ácido (met)acrílico, diacrilatos, dimetacrilatos, acrilamidas, acetato de vinilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, compuestos alílicos que se usan para aplicaciones ópticas (tales como carbonato de (di)etilenglicol y dialilo, cloroestireno, terc-butyl-estireno, acrilato de terc-butilo, dimetacrilato de butanodiol, bismaleimidas, biscitraconimidas, bisitaconimidas, monoitaconimidas, monocitraconimidas, monocitraconimidas que contienen un grupo funcional (por ej., una funcionalidad insaturada adicional, por ejemplo n-alilcitraconimidas), y sus mezclas. Ejemplos adecuados de diluyentes reactivos tipo (met)acrilatos son di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-butanodiol y sus isómeros, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de PPG250, di(met)acrilato de triciclodecano-dimetilol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de glicidilo, y sus mezclas.

La cantidad de monómero etilénicamente insaturado a ser usada es preferiblemente al menos 0,1% en peso, basada en el peso de la resina, más preferiblemente al menos 1% en peso, y lo más preferiblemente al menos 5% en peso. La cantidad de monómero etilénicamente insaturado es preferiblemente no más que 50% en peso, más preferiblemente no más que 40% en peso, y lo más preferiblemente no más que 35% en peso.

Las fibras introducidas en el material compuesto sirven como refuerzo. Ejemplos de fibras adecuadas son fibras de vidrio, fibras de poliéster, fibras de aramida (por ej., Twaron®), y fibras naturales (por ej., yute, kenaf, cáñamo industrial, lino, ramina, bambú, etc.). Las fibras pueden contener un agente de apresto u otro aditivo para mejorar la adhesión, tal como un silano.

El contenido total de agua de las fibras usadas según la presente invención es 0,5-20% en peso, preferiblemente 2-20% en peso, más preferiblemente 5-15% en peso, basado en el peso total de las fibras húmedas. El contenido de agua de las fibras puede determinarse secando una muestra de las fibras durante 1 hora en un horno de aire caliente a 105°C y determinando la pérdida de peso.

Las fibras se usan preferiblemente según la presente invención en una cantidad de 1-60% en peso, más preferiblemente 10-50% en peso, incluso más preferiblemente 15-40% en peso, más preferiblemente 20-40% en peso, y lo más preferiblemente 20-30% en peso, basada en el peso de la resina.

Ejemplos de compuestos de metales de transición adecuados son sales y complejos de hierro, cobre, o manganeso, y combinaciones de tales compuestos. El cobre y el hierro son los metales de transición más preferidos. Incluso más preferidos son el cobre y una combinación de cobre y hierro.

Compuestos adecuados de manganeso, cobre y hierro son sus haluros, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos, óxidos, carboxilatos, y complejos de estos metales con un ligando. Ejemplos de carboxilatos adecuados son lactato, 2-etil-hexanoato, acetato, propionato, butirato, oxalato, laurato, oleato, linoleato, palmitato, estearato, acetato de acetilo, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, o naftenato. Ejemplos de ligandos son piridina y los ligandos dadores tridentados, tetradentados, pentadentados, y hexadentados de nitrógeno descritos en el documento WO 2011/83309.

Los compuestos preferidos de manganeso son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etil-hexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de manganeso, y los complejos de manganeso de piridina, ligandos basados en porfirina, y de los ligandos dadores tridentados, tetradentados, pentadentados, o hexadentados de nitrógeno descritos en el documento WO 2011/83309. Puede usarse uno cualquiera de los compuestos de Mn(II), Mn(III), Mn(IV) y Mn(VII).

Los compuestos preferidos de cobre son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etil-hexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de cobre. Pueden usarse compuestos tanto de Cu(I) como de Cu(II).

Los compuestos preferidos de hierro son cloruro, nitrato, sulfato, lactato, 2-etil-hexanoato, octanoato, nonanoato, heptanoato, neodecanoato, naftenato y acetato de hierro, y los complejos de hierro de piridina, ligandos basados en porfirina, o ligandos dadores tridentados, tetradentados, pentadentados, o hexadentados de nitrógeno del documento WO 2011/83309. Pueden usarse compuestos tanto de Fe(II) como de Fe(III). Más preferiblemente, es un

complejo de hierro (II) o hierro (III) de un ligando dador tridentado o pentadentado de nitrógeno según el documento WO 2011/83309

5 Los ligandos dadores de nitrógeno preferidos según el documento WO2011/83309, tanto para Mn como Fe, son los ligandos de bispidon y los ligandos de TACN-Nx. El ligando de bispidon preferido es dimetil-2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato (N2py3o-CI). El ligando de TACN-Nx preferido es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me₃-TACN).

10 La cantidad total de metal de transición seleccionada de hierro, manganeso, cobre y sus mezclas a usar en el procedimiento y las composiciones según la presente invención es preferiblemente 0,5-75 mmol/kg de resina, más preferiblemente 2-50 mmol/kg, incluso más preferiblemente 2-25 mmol/kg, y lo más preferiblemente 2-10 mol/kg resina.

15 Además del metal de transición seleccionado de hierro, manganeso, cobre y sus combinaciones, en la composición curable mediante radicales de la presente invención pueden estar presentes uno o más compuestos de metales de transición adicionales. Ejemplos de metales adecuados son compuestos de cobalto, titanio, vanadio, estaño, cromo, níquel, molibdeno, germanio, estroncio, paladio, platino, niobio, antimonio, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, teluro, rubidio y/o bismuto.

Los compuestos de cobalto son los menos preferidos debido a los problemas legislativos y de toxicidad implicados con ese metal.

En una realización preferida, no se usa ningún compuesto de metal de transición diferente de los compuestos de hierro, manganeso, y/o cobre en el procedimiento de la presente invención.

20 En una realización preferida, en el procedimiento de la presente invención puede usarse un compuesto metálico alcalino o alcalino-térreo, un compuesto que contiene fósforo, y/o una 1,3-dicetona.

Ejemplos de 1,3-dicetonas son acetilacetona, benzoilacetona y dibenzoil-metano, y acetoacetatos tales como dietil-acetoacetamida, dimetil-acetoacetamida, dipropil-acetoacetamida, dibutil-acetoacetamida, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de propilo, y acetoacetato de butilo.

25 Ejemplos de compuestos tipo álcali o de metales alcalinos son sales de álcalis o tipo carboxilatos de metales alcalinos tales como 2-etil-hexanoatos, octanoatos, nonanoatos, heptanoatos, neodecanoatos y nafenatos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos. Un metal alcalino preferido es K.

30 Ejemplos de compuestos que contienen fósforo son compuestos de fósforo con las fórmulas P(R)₃ y P(R)₃=O, donde cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, se seleccionan al menos dos grupos R de grupos alquilo o grupos alcoxi. Ejemplos específicos de compuestos adecuados que contienen fósforo son fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP), fosfito de dibutilo y fosfato de trietilo.

35 Los acetoacetatos son promotores particularmente preferidos. La dietil-acetoacetamida es particularmente preferida. Incluso más preferida es una combinación de dietil-acetoacetamida y 2-etil-hexanoato de potasio. También se prefiere una combinación de dietil-acetoacetamida y fosfato de dibutilo.

40 La composición curable con radicales puede además contener bases que contengan nitrógeno, tales como aminas terciarias como trietilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina o N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), poliaminas como 1,2-(dimetilamina)etano, aminas secundarias como dietilamina, aminas etoxiladas como trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietanolamina (DETA), o monoetanolamina, y aminas aromáticas como biperidina. La base que contiene nitrógeno se usa preferiblemente en una cantidad de 0,5-10 g/kg de resina.

Aditivos opcionales que pueden estar presentes en la composición curable con radicales según la invención son cargas, pigmentos, agentes inhibidores y promotores. En una realización, la composición curable con radicales comprende una carga. Ejemplos de cargas son cuarzo, arena, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, tiza, hidróxido de calcio, arcillas, y cal.

45 Puede desearse tener un agente reductor presente en la composición curable con radicales. Ejemplos de agentes reductores son ácido ascórbico, formaldehído-sulfoxilato de sodio (SFS), azúcares reductores como glucosa y fructosa, ácido oxálico, fosfinas, fosfitos, nitritos orgánicos o inorgánicos, sulfitos orgánicos o inorgánicos, sulfuros orgánicos o inorgánicos, mercaptanos, y aldehídos, y mezclas de los mismos. El agente reductor preferido es el ácido ascórbico, término que en esta memoria descriptiva incluye ácido L-ascórbico y ácido D-ascórbico.

50 El compuesto de metal de transición y uno o más de los compuestos adicionales pueden añadirse a la composición curable con radicales en formas diferentes. Un método implica la adición de los compuestos adicionales a la resina, antes de que se añada el peróxido. Esto puede hacerse justo antes de la adición del peróxido o días o semanas antes de eso. En el último caso, los presentes inventores se refieren a una composición de resina pre-acelerada, la cual comprende la resina y los ingredientes acelerantes y pueden almacenarse hasta su uso posterior y curado con

el peróxido. Otro método implica la pre-preparación de una disolución que contiene el compuesto de metal de transición y opcionalmente uno o más de los otros compuestos referidos anteriormente, cuya disolución puede almacenarse hasta su uso posterior y la adición de la resina (denominada "disolución acelerante").

5 Puede prepararse una resina pre-acelerada añadiendo los ingredientes individuales del sistema acelerante a la resina o añadiendo estos ingredientes en mezcla en la forma de una disolución acelerante.

Una disolución acelerante adecuada para usar en los procedimientos según la presente invención puede comprender, aparte del o de los compuestos de metales de transición y los compuestos adicionales opcionales referidos anteriormente, uno o más disolventes. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen disolventes tipo hidrocarburos alifáticos, disolventes tipo hidrocarburos aromáticos, y disolventes que lleven un grupo aldehído, cetona, éter, éster, alcohol, fosfato o ácido carboxílico. Ejemplos de disolventes adecuados son disolventes tipo hidrocarburos alifáticos tales como trementina mineral (en inglés "white spirit") y aceite mineral inodoro (OMS), disolventes tipo hidrocarburos aromáticos tales como naftenos y mezclas de naftenos y parafinas, isobutanol; naftenos y parafinas, isobutanol; pentanol; 1,2-dioximas, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida (DMF); dimetilsulfóxido (DMSO); 2,2,4-trimetil pentanodiol diisobutirato (TxIB); ésteres tales como maleato de dibutilo, succinato de dibutilo, acetato de etilo, acetato de butilo, mono y diésteres del ácido cetoglutárico, piruvatos, y ésteres del ácido ascórbico tales como palmitato de ascorbilo; aldehídos; mono y diésteres, más en particular malonato y succinatos de dietilo; 1,2-dicetonas, en particular diacetilo y glioxal; alcohol bencílico, y alcoholes grasos.

Un tipo de disolventes específicamente deseado es un disolvente hidroxifuncional, el cual incluye compuestos de la fórmula $\text{HO}-(\text{-CH}_2\text{-C}(\text{R}^1)_2\text{-(CH}_2)_m\text{-O-})_n\text{-R}^2$, donde cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo con 1-10 átomos de carbono, y grupos hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, $n=1-10$, $m=0$ ó 1 , y R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-10 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, cada R^1 se selecciona independientemente de H, CH_3 , y CH_2OH . Ejemplos de disolventes hidroxifuncionales adecuados son glicoles como dietileno monobutil éter, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicoles, glicerol y pentaeritritol.

25 La disolución acelerante puede prepararse mezclando simplemente los ingredientes opcionalmente con etapas intermedias de calentamiento y/o mezclado.

Si en el procedimiento de la presente invención se usa una disolución acelerante para añadir el metal de transición a la resina, la disolución acelerante se emplea en general en cantidades de al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 0,1% en peso, y preferiblemente no más que 5% en peso, más preferiblemente no más que 3% en peso de la disolución acelerante, basada en el peso de la resina.

Peróxidos adecuados para usar en el procedimiento de la presente invención y adecuados para estar presentes en el componente B de la composición de dos componentes incluyen peróxidos inorgánicos y peróxidos orgánicos, tales como los convencionalmente usados peróxidos de cetonas, peroxiésteres, peróxidos de diarilo, peróxidos de dialquilo, y peroxidicarbonatos, pero también peroxicarbonatos, peroxicetales, hidroperóxidos, peróxidos de diacilo, y peróxido de hidrógeno. Los peróxidos preferidos son hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxiésteres, y peroxicarbonatos. Los peróxidos particularmente preferidos son peróxido de metil etil cetona y peróxido de metil isopropil cetona.

El experto entenderá que los peróxidos pueden combinarse con aditivos convencionales, por ejemplo cargas, pigmentos y flegmatizadores. Ejemplos de flegmatizadores son ésteres hidrófilos y disolventes tipo hidrocarburos. La cantidad de peróxido usada para curar la resina es preferiblemente al menos 0,1 partes en peso por 100 partes de resina (phr), más preferiblemente al menos 0,5 phr, y lo más preferiblemente al menos 1 phr. La cantidad de peróxido es preferiblemente no más que 8 phr, más preferiblemente no más que 5 phr, lo más preferiblemente no más que 2 phr.

45 Con el fin de curar la resina curable con radicales, el peróxido se añade a la mezcla de resina, fibras y compuesto de metal de transición, y la mezcla resultante se mezcla y dispersa. El procedimiento de curado puede llevarse a cabo a cualquier temperatura de -15°C hasta 250°C , dependiendo del sistema iniciador, el sistema acelerante, los compuestos para adaptar la velocidad de curado, y la composición de resina a curar.

Preferiblemente se lleva a cabo a las temperaturas ambientales comúnmente usadas en aplicaciones tales como en laminados manuales, rociado, devanado de filamentos, moldeo de resinas por transferencia, inyección o infusión a vacío, revestimiento (por ej., revestimientos de gel y revestimiento estándar), producción de botones, moldeo centrífugo, láminas corrugadas o paneles planos, sistemas de reforrado, fregaderos de cocina vías para el vertido de compuestos, etc. Sin embargo, también puede usarse en SMC, BMC, técnicas de pultrusión, y semejantes, para las cuales se usan temperaturas de hasta 180°C , más preferiblemente hasta 150°C , lo más preferiblemente hasta 100°C .

55 El material compuesto curado puede someterse a un tratamiento de postcurado para optimizar adicionalmente la dureza. En general, tal tratamiento de post-curado se realiza a una temperatura en el intervalo de $40-180^\circ\text{C}$ durante 30 min a 15 horas.

Las composiciones curadas encuentran uso en varias aplicaciones, que incluyen aplicaciones marinas, anclaje de compuestos químicos, construcción, reforrado, tuberías y depósitos, suelos, palas de molinos de viento, laminados, piezas de automoción, coches, camiones, trenes, aviones, etc.

Ejemplos

5 En los ejemplos siguientes se usaron los siguientes materiales:

Synolite 1967-X1 - una resina de poliéster DCPD no preacelerada (de DSM)

Butanox® M50 - peróxido de metil etil cetona con un contenido de oxígeno activo de 8,9% en peso (50% en peso en ftalato de dimetilo; de AkzoNobel)

Nouryact™ CF32 - una disolución acelerante basada en Fe de AkzoNobel

10 Accelerator NL49-P - 2-etilhexanoato de cobalto (II), 1% de Co, en mezcla disolvente (de AkzoNobel)

Inhibidor NLD-20 - inhibidor de AkzoNobel basado en 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol

Lino no tejido como se recibió - lino "no pretratado" que aproximadamente contiene 9,3% en peso de agua, después del almacenamiento a una temperatura de 13,9°C a una humedad relativa de 71%

15 Lino no tejido secado - lino secado en un secador halógeno/aire caliente durante 1 hora a 105°C, que da lugar a una pérdida de peso de 9,3% en peso comparado con el lino "tal como se recibió"

Lino no tejido húmedo - lino saturado con vapor de agua que contiene aproximadamente 14% en peso de agua después de almacenarlo en un recipiente cerrado a 20°C y HR del 100% durante 96 horas.

20

Para preparar paneles de ensayo se usó un molde de inyección a vacío cerrado de 30 x 50 x 0,4 cm. En el molde se pusieron dos piezas de lino no tejido de 5 mm de espesor. Se prepararon composiciones de resina mezclando 100 partes en peso (pbw) de resina, 1 pbw de disolución acelerante, 1 pbw de peróxido, y 0,5 pbw de inhibidor NLD-20, inyectando la mezcla en el molde, y dejando la mezcla curar. El tiempo de gel fue aproximadamente 45 minutos. Durante el curado, el molde se mantuvo a 20°C. El contenido de fibras resultante fue aproximadamente 35% en peso en la composición acabada.

25

Una placa curada que contenía el acelerante basado en Co y el lino húmedo (que tenía un contenido en agua de 14% en peso) contenía partes mal mojadas, mientras que las placas curadas que contenían el acelerante basado en Fe y la placa que contenía el acelerante basado en Co en combinación con lino secado tenían buen aspecto.

30 Se extrajeron tiras de ensayo de los paneles de ensayo y se midieron la resistencia al desgarro, la elongación en el punto de ruptura y el módulo de Young según la norma ISO 527 en un instrumento Instron 3367.

Ejemplo	Lino	Metal	Resistencia a la tracción (MPa)		Elongación en el punto de ruptura (%)		Módulo de Young	
			Anchura	Longitud	Anchura	Longitud	Anchura	Longitud
1 (comp)	Secado	Co	32,4	52,8	1,2	1,6	4,9	6,9
2 (comp)	Secado	Fe	32,6	51,8	1,5	1,7	4,2	6,1
2 (comp)	Húmedo	Co	X ^a	X ^a	X ^a	X ^a	X ^a	X ^a
4	Húmedo	Fe	32,1	60,8	2,8	2,5	3,5	5,3

^aX significa: curado incompleto

35 Estos datos muestran que el panel curado que contenía el acelerante basado en Fe y el lino húmedo tuvo una mayor resistencia al desgarro que los paneles obtenidos con lino secado (acelerante basado en Co o en Fe), especialmente en la dirección longitudinal. Asimismo, la elongación en el punto de ruptura fue mayor para esta muestra que para las otras muestras, mientras que la rigidez (módulo de Young) fue menor.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para la preparación de un material compuesto reforzado con fibras, que comprende al etapa de poner en contacto: (i) una resina curable con radicales, (ii) fibras con un contenido total de agua de 0,5-20% en peso, basado en el peso total de las fibras, (iii) al menos un compuesto de metal de transición seleccionado de compuestos de manganeso, hierro y cobre, y (iv) un peróxido.
- 2.** Procedimiento según la reivindicación 1, donde las fibras son fibras naturales seleccionadas de lino, yute, kenaf, cáñamo industrial, lino, bambú y ramina.
- 3.** Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, donde la resina es una resina de poliéster insaturado, una resina de éster vinílico, una resina de (met)acrilato.
- 10 **4.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto de metal de transición es un compuesto de cobre, un compuesto de hierro, o una combinación de los mismos.
- 5.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste en hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxicarbonatos y peroxiésteres.
- 6.** Procedimiento según la reivindicación 5, donde el peróxido es un peróxido de una cetona.
- 15 **7.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición de resina curable con radicales se prepara añadiendo el compuesto de metal de transición a la resina en forma de una disolución que comprende, aparte del compuesto de metal de transición, un compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo, un compuesto que contiene fósforo, y/o una 1,3-dicetona.
- 8.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto de metal de transición se añade a la resina en una cantidad de 1-75 mmol/kg de resina.
- 20 **9.** Composición de resina curable con radicales, que comprende: (i) una resina curable con radicales, (ii) fibras con un contenido total de agua de 0,5-20% en peso, basado en el peso total de las fibras, y (iii) al menos un compuesto de metal de transición seleccionado de compuestos de manganeso, hierro y cobre.
- 10.** Composición de resina curable con radicales según la reivindicación 9, donde la resina es una resina de poliéster insaturado, una resina de éster vinílico, o una resina de (met)acrilato.
- 25 **11.** Composición de resina curable con radicales según la reivindicación 9 ó 10, donde el compuesto de metal de transición es un compuesto de cobre, un compuesto de hierro, o una combinación de los mismos.
- 12.** Composición de resina curable con radicales según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, que adicionalmente comprende un compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo, un compuesto que contiene fósforo, y/o una 1,3-dicetona.
- 30 **13.** Composición de dos componentes, que comprende componentes A y B; componente A que comprende la composición curable con radicales según una cualquiera de las reivindicaciones 9-12 y componente B que comprende un peróxido.
- 14.** Composición de dos componentes según la reivindicación 13, donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste en hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetonas, peroxicarbonatos y peroxiésteres.
- 35 **15.** Composición de dos componentes según la reivindicación 14, donde el peróxido es un peróxido de una cetona.