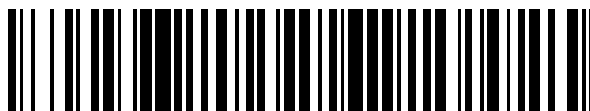


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 268**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014 PCT/EP2014/076566**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14806642 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3077449**

54 Título: **Método para preparar piezas reforzadas con fibras a base de mezclas de éster de cianato/epoxi**

30 Prioridad:

04.12.2013 EP 13195613

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2018

73 Titular/es:

**LONZA LTD (100.0%)
Lonzastrasse
3930 Visp, CH**

72 Inventor/es:

**ELLINGER, STEFAN;
LA DELFA, GAETANO y
SOMMER, MARCEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 650 268 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

Método para preparar piezas reforzadas con fibras a base de mezclas de éster de cianato/epoxi

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para preparar piezas reforzadas con fibras a base de mezclas de éster de cianato/epoxi y a piezas reforzadas con fibras obtenibles por dicho método.

Antecedentes de la invención

10 Hay varios métodos establecidos para la producción de piezas reforzadas con fibras a base de resinas termoendurecibles. Métodos más nuevos, tales como infusión de resina, inyección de resina, bobinado de filamentos, pultrusión y moldeo por compresión y variantes adicionales de los mismos, pueden ser técnicamente y económicamente más eficaces que la formación de prepregs tradicional. Véase p.ej. Flake C. Campbell, Jr., Manufacturing Processes for Advanced Composites, Elsevier Ltd. 2004, ISBN 978-1-85617-415-2. Estos métodos permiten la utilización de moldes de plástico reforzados con fibras de carbono (CFRP) para la fabricación de materiales compuestos de alto rendimiento. Para volúmenes pequeños de producción de piezas, los moldes CFRP son mucho más baratos que las herramientas de acero o invar. Se requieren habitualmente herramientas de invar para proporcionar una expansión térmica beneficiosa para fabricar materiales dimensionalmente estables. Los moldes CFRP ofrecen un coeficiente de expansión térmica similar al de las piezas fabricadas usando estos moldes, lo que conduce finalmente a una mejor exactitud dimensional (Campbell, págs. 104-110, 336).

20 Hoy estos materiales se fabrican generalmente con materiales prepreg, basados principalmente en sistemas de resinas epoxi reforzadas con fibras de carbono. Sin embargo, se está haciendo cada vez más común utilizar sistemas de resinas epoxi líquidas para fabricar moldes CFRP por infusión, en algunos casos utilizar los mismos sistemas de resina para la fabricación de moldes y para fabricar las piezas moldeadas. Debido a los ciclos de curado, los moldes son tensionados térmicamente, lo que da como resultado valores decrecientes de resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) de moldes CFRP a base de epoxi. Fue por lo tanto un objeto de la invención proporcionar un método para producir piezas reforzadas con fibras, tales como moldes CFRP, que resistan la tensión térmica durante un periodo de tiempo largo sin deteriorar sus propiedades mecánicas.

30 El documento US 2011/0139496 A1 describe composiciones de resina que comprenden una resina de éster de cianato y una resina epoxi de tipo éter de naftileno y, opcionalmente, un acelerador de curado. El contenido de resina de éster de cianato es preferiblemente no más que 50% en masa. Las composiciones de resina se usan para producir películas adhesivas a partir de disoluciones en disolventes tales como metiletilcetona o disolvente nafta, y los aceleradores de curado usados incluyen compuestos metálicos tales como naftenato de cinc o acetilacetato de cobalto. El documento US 2011/0139496 A1 menciona además que sus composiciones de resina podrían usarse también para preparar prepregs, pero tal procedimiento requeriría un disolvente o bien temperaturas altas ("método de fusión en caliente"). El documento US 2011/0139496 A1 no describe el uso de derivados de toluendiamina o de derivados de 4,4'-metilen-bis-(anilina).

35 La solicitud de patente internacional WO 2013/074259 A1 describe composiciones de éster de policianato que contienen nanopartículas de sílice. La preparación de las composiciones implica una etapa en donde el éster de policianato y las nanopartículas se disuelven o dispersan en un disolvente, y una destilación posterior en un evaporador de película raspada. Incluso las disoluciones/dispersiones antes de la destilación tienen una alta viscosidad de entre aproximadamente 10 Paxes (10.000 mPaxes) y aproximadamente 250 Paxes a 72 °C. La solicitud de patente internacional WO 2013/074259 A1 no describe el uso de derivados de toluendiamina o de derivados de 4,4'-metilen-bis-(anilina).

45 La solicitud de patente internacional WO 2006/034830 A1 describe un procedimiento de dos etapas para la preparación exenta de disolventes de una lámina revestida de resina reforzada con fibras. En la primera etapa una resina en polvo, tal como un éster de cianato o resina epoxi (sólidos) se aplica a un sustrato seleccionado de una tela tejida o no tejida usando fuerzas magnéticas y electrostáticas, y en la segunda la capa de revestimiento así obtenida es fundida y curada. El polvo de revestimiento está en forma de polvo. El procedimiento requiere un sistema de rodillos magnéticos y/o cargados eléctricamente, y parece que es aplicable sólo a sustratos planos y preferiblemente continuos.

Compendio de la invención

50 La invención proporciona un método para producir piezas reforzadas con fibras de manera eficaz en el tiempo - lo que significa de curado rápido - a base de ésteres de cianato o mezclas de ésteres de cianato/epoxi usando métodos como moldeo por transferencia de resina, moldeo por transferencia de resina asistida por vacío, infusión de resina líquida, Procedimiento de Moldeo por Infusión de Resina de Materiales Compuestos Seemann, infusión de resina asistida por vacío, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por pulverización, laminación, bobinado de filamentos, y pultrusión con una resistencia a la temperatura potencialmente alta. Con las formulaciones y los parámetros de proceso según la invención es posible fabricar piezas de material compuesto reforzadas con fibras de alto rendimiento, en lo que respecta a resistencia a la temperatura, propiedades mecánicas y otras

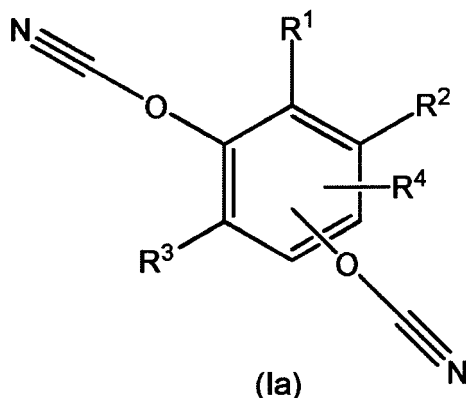
características.

Descripción detallada de la invención

Según la invención, se prepara una pieza reforzada con fibras a base de éster de cianato o una mezcla de éster de cianato/epoxi por un método que comprende las etapas de

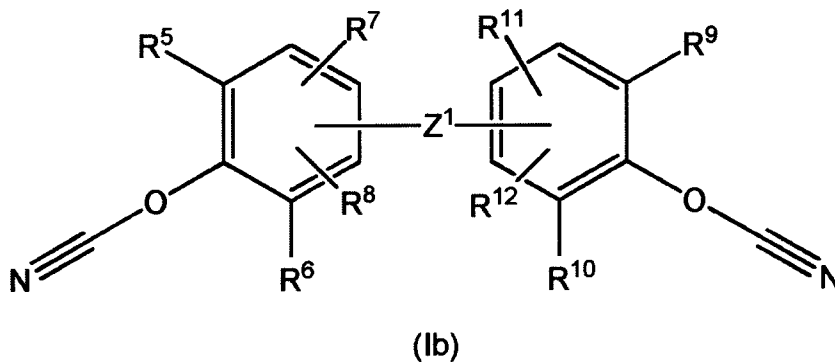
5 (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende

(a) de 15 a 99,9% en peso de al menos un éster de cianato di- o polifuncional seleccionado del grupo que consiste en ésteres de cianato difuncionales de fórmula



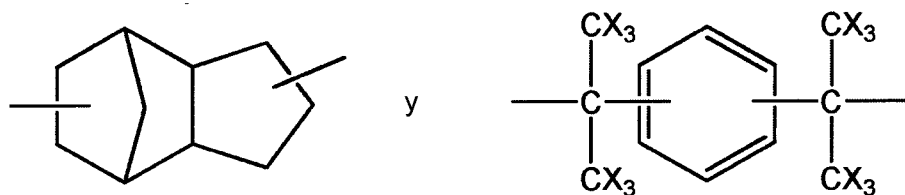
10 en donde R¹ a R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi,

ésteres de cianato difuncionales de fórmula



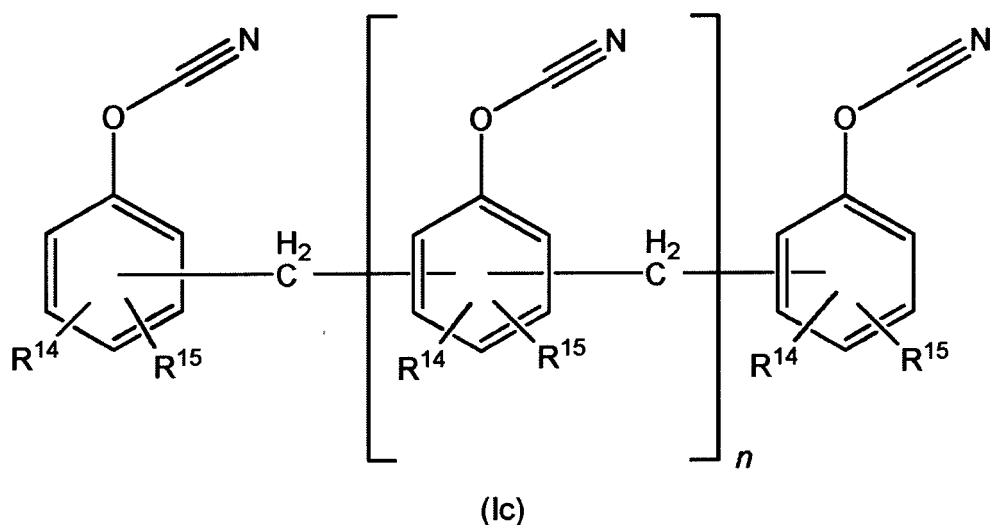
15 en donde R⁵ a R¹² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi;

20 y Z¹ indica un enlace directo o un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)-, -C(=CH₂)-, -C(=CCl₂)-, -Si(CH₃)₂-, alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal, alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado, cicloalcanodiilo C₃₋₈, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, -N(R¹³)- en donde R¹³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, fenilo y fenoxi, y restos de fórmulas



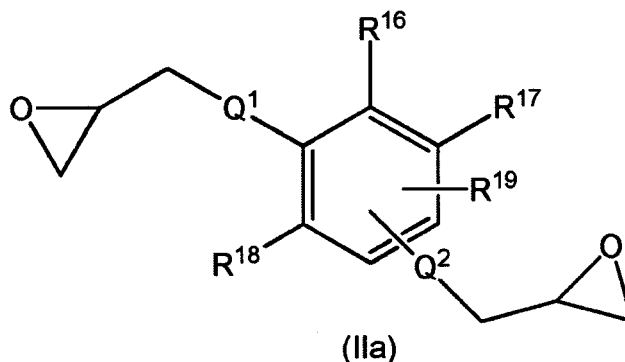
en donde X es hidrógeno o flúor;

y ésteres de cianato polifuncionales de fórmula



y mezclas oligoméricas de los mismos, en donde n es un número entero de 1 a 20 y R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal y alquilo C₄₋₁₀ ramificado;

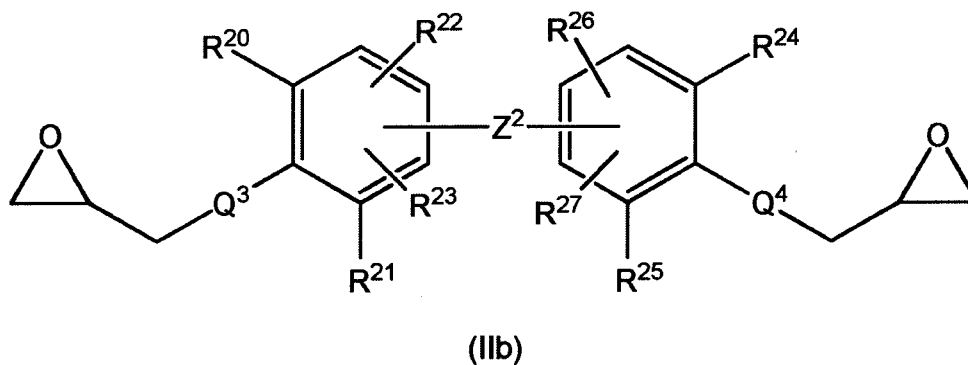
- 5 (b) de 0 a 84,9% en peso de al menos una resina epoxi di- o polifuncional seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxi de fórmula



en donde Q¹ y Q² son independientemente oxígeno o -N(G)- con G = oxiranilmetilo, y R¹⁶ a R¹⁹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi;

10

resinas epoxi de fórmula

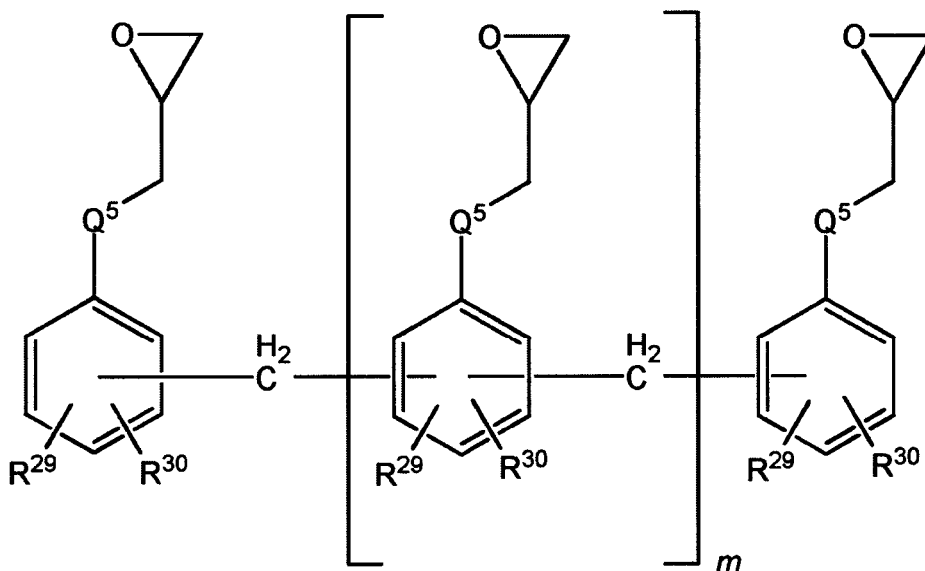


en donde Q³ y Q⁴ son independientemente oxígeno o -N(G)- con G = oxiranilmetilo, R²⁰ a R²⁷ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀,

15

halógeno, fenilo y fenoxi, y Z^2 indica un enlace directo o un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)-, -C(=CH₂)-, -C(=CCl₂)-, -Si(CH₃)₂-, alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal, alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado, cicloalcanodiilo C₃₋₈, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, glicidiloxifenilmetileno y -N(R²⁸)- en donde R²⁸ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₄₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, fenilo y fenoxi;

resinas epoxi de fórmula



(IIc)

y mezclas oligoméricas de las mismas, en donde m es un número entero de 1 a 20, Q⁵ es oxígeno o -N(G)- con G = oxiranilmetilo, y R²⁹ y R³⁰ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal y alquilo C₄₋₁₀ ramificado; y éteres de diglicidilo de naftalenodiol;

y

(c) de 0,1 a 25% en peso de un catalizador exento de metal;

(ii) proporcionar una estructura de fibra

(iii) colocar dicha estructura de fibra en un molde o sobre un sustrato,

15 (iv) impregnar dicha estructura de fibra con dicha mezcla líquida, aplicando opcionalmente presión elevada y/o evacuando el aire del molde y la estructura de fibra, a una temperatura de 20 a 80 °C, y

(v) curar dicha mezcla líquida aplicando una temperatura de 30 a 150 °C durante un tiempo suficiente para curar dicha mezcla.

20 La expresión "mezcla líquida" significa una mezcla que es líquida a temperatura ambiente (típicamente aproximadamente 25 °C) y tiene una viscosidad preferiblemente menor que 10.000 mPaxs a temperatura ambiente y preferiblemente menos que 1.000 mPaxs, más preferiblemente menos que 500 mPaxs, y lo más preferiblemente no más que aproximadamente 300 mPaxs a una temperatura de 80 °C o menos.

25 Aquí y en lo sucesivo, la expresión "alquilo C₁₋₁₀ lineal" incluye todos los grupos alquilo que tienen 1 a 10 átomos de carbono en una cadena no ramificada, independientemente de su punto de unión. Ejemplos de grupos alquilo C₁₋₁₀ son metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo (isopropilo), 1-butilo (n-butilo), 2-butilo (sec-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, etcétera. Grupos alquilo C₁₋₁₀ lineales especialmente preferidos son metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo (isopropilo) y 1-butilo (n-butilo). De manera similar, la expresión "alquilo C₄₋₁₀ ramificado" incluye todos los grupos alquilo que tienen 4 a 10 átomos de carbono y al menos un punto de ramificación. Ejemplos de grupos alquilo C₄₋₁₀ son 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 3-metil-1-butilo (isopentilo), 1,1-dimetil-1-propilo (terc-butilo), 2,2-dimetil-1-propilo (neopentilo), etcétera. Grupos alquilo C₄₋₁₀ ramificados especialmente preferidos son 2-metil-1-propilo (isobutilo) y 2-metil-2-propilo (terc-butilo). La expresión "alquilo C₁₋₄" incluye metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo (isopropilo), 1-butilo, 2-butilo (sec-butilo), 2-metilpropilo (isobutilo), y 2-metil-2-propilo (terc-butilo), mientras que las expresiones "alcoxi C₁₋₄" y "alquil-C₁₋₄-tio" incluyen los grupos alquilo C₁₋₄

mencionados antes unidos por un átomo de oxígeno o de azufre divalente. Grupos “alcoxi C₁₋₄” y “alquil-C₁₋₄-tio” particularmente preferidos son metoxi y metiltio. La expresión “cicloalquilo C₃₋₈” incluye anillos carbocíclicos saturados que tienen 3 a 8 átomos de carbono, en particular ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Cicloalquilos C₃₋₈ especialmente preferidos son ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

- 5 Las expresiones “alquilo C₁₋₁₀ halogenado”, “alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado” y “cicloalquilo C₃₋₈ halogenado” incluyen cualquiera de los grupos mencionados antes que llevan uno o más átomos de halógeno seleccionados de flúor, cloro, bromo y yodo en cualquier posición de la cadena o anillo de carbono. Dos o más átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes.

- 10 La expresión “alcoxi C₁₋₁₀” incluye cualquiera de los grupos alquilo C₁₋₁₀ lineales o alquilo C₄₋₁₀ ramificados mencionados antes unidos por un átomo de oxígeno en un enlace éter, tales como metoxi, etoxi, 1-propoxi, 2-propoxi (isopropoxi), 1-butoxi, etcétera.

Como se mencionó anteriormente, la expresión “halógeno” incluye flúor, cloro, bromo y yodo.

- 15 Las expresiones “alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal”, “alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado” y “cicloalcanodiilo C₃₋₈” incluyen cadenas de alcano C₁₋₁₀ no ramificadas, cadenas de alcano C₄₋₁₀ ramificadas y anillos carbocíclicos saturados que tienen 3 a 8 átomos de carbono, respectivamente, según las definiciones anteriores de “alquilo C₁₋₁₀ lineal”, “alquilo C₄₋₁₀ ramificado” y “cicloalquilo C₃₋₈”, que tienen dos valencias abiertas en el (los) mismo(s) o diferente(s) átomo(s) de carbono. Ejemplos de grupos alcanodiilo C₁₋₁₀ lineales son metanodiilo (metileno), 1,1-etanodiilo (etilideno), 1,2-etanodiilo (etileno), 1,3-propanodiilo, 1,1-propanodiilo (propilideno), 2,2-propanodiilo (isopropilideno), 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo, etcétera. Ejemplos de grupos alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificados son 2-metil-1,1-propanodiilo (isobutilideno), 2-metil-1,3-propanodiilo y 2,2-dimetil-1,3-propanodiilo. Ejemplos de grupos cicloalcanodiilo C₃₋₈ son 1,1-ciclopropanodiilo, 1,2-ciclopropanodiilo, 1,1-ciclobutanodiilo, 1,2-ciclobutanodiilo, 1,3-ciclobutanodiilo, 1,1-ciclopentanodiilo, 1,2-ciclopentanodiilo, 1,3-ciclopentanodiilo, 1,1-ciclohexanodiilo, 1,2-ciclohexanodiilo, 1,3-ciclohexanodiilo y 1,4-ciclohexanodiilo. Los grupos cicloalcanodiilo que tienen las valencias abiertas en átomos de carbono diferentes pueden darse en formas isoméricas cis y trans.

- 25 Los éteres de diglicidilo de naftalenodiil incluyen los éteres de diglicidilo de cualquier naftalenodiil, tales como 1,2-naftalenodiil, 1,3-naftalenodiil, 1,4-naftalenodiil, 1,5-naftalenodiil, 1,6-naftalenodiil, 1,7-naftalenodiil, 1,8-naftalenodiil, 2,3-naftalenodiil, 2,6-naftalenodiil y 2,7-naftalenodiil. Se prefieren los éteres de diglicidilo de los naftalenodios simétricos, es decir, los 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- y 2,7-naftalenodios. Se prefiere especialmente el éter de diglicidilo de 2,6-naftalenodiil.

- 30 Los ésteres de cianato polifuncionales (Ic) y resinas epoxi polifuncionales (IIc) pueden ser mezclas oligoméricas de moléculas que tienen diferentes valores de n. Tales mezclas oligoméricas se caracterizan habitualmente por un valor medio de n que puede ser un número no entero.

- 35 En una realización preferida, la impregnación en la etapa (iii) se consigue usando un método seleccionado del grupo que consiste en moldeo por transferencia de resina, moldeo por transferencia de resina asistida por vacío, infusión de resina líquida, Procedimiento de Moldeo por Infusión de Resina de Materiales Compuestos Seemann, infusión de resina asistida por vacío, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por pulverización, pultrusión, laminación, bobinado de filamentos, procedimiento Quickstep o procedimiento Roctool. Más preferiblemente, la impregnación en la etapa (iii) se consigue usando un método de procedimiento de moldeo de material compuesto líquido seleccionado del grupo que consiste en moldeo por transferencia de resina, infusión de resina líquida, Procedimiento de Moldeo por Infusión de Resina de Materiales Compuestos Seemann, infusión de resina asistida por vacío, moldeo por inyección, y procedimiento asistido por vacío EADS (VAP®).

Pultrusión

- 45 Para este método el material más moderno son resinas epoxi y poliésteres. Hasta ahora no se han aplicado ésteres de cianato a este método. El procedimiento de pultrusión puede usarse para fabricar de manera continua barras y perfiles con una estructura de sección transversal regular o hueca. El refuerzo de fibras es continuo y las fibras se alinean paralelas a la dirección de producción.

Las estructuras de refuerzo (hechas de fibras de vidrio o de carbono o de aramida) son impregnadas desde un baño de resina con todos los componentes mezclados. La formulación de resina debe tener una viscosidad menor que 500 mPaxs y preferiblemente no más que 300 mPaxs, a la temperatura de impregnación.

- 50 Una impregnación completa y uniforme de las fibras de refuerzo es de crucial importancia en el procedimiento de pultrusión.

Posteriormente, el material compuesto se alimenta a una boquilla calentada y se estira a través de ella. Como resultado la matriz empieza a polimerizarse para producir una barra reforzada con fibras con una sección transversal definida por las dimensiones de la boquilla de pultrusión. Finalmente, la barra se corta a la longitud requerida.

- 55 Usando diaminas aromáticas (especialmente Lonzacure™ DETDA80) como catalizadores en el procedimiento de

pultrusión, la viscosidad de la mezcla puede ser reducida adicionalmente, lo que ayuda a operar con el baño de resina a una temperatura más baja. Para conseguir una cierta y económica velocidad de producción, se necesita que la concentración de la diamina aromática sea más alta. La concentración más alta garantiza que la barra pultruida esté ya polimerizada y sólida al salir del molde.

- 5 El tiempo de gelificación y el tiempo de curado pueden diseñarse de manera muy precisa, y el tiempo de curado global puede reducirse considerando los datos de reactividad dados en los ejemplos de trabajo más adelante.

Bobinado de filamentos

10 Para este método el material más moderno son resinas epoxi y poliésteres. Hasta ahora se han aplicado a este método ésteres de cianato sólo raramente y sin catalizadores. Para la producción de recipientes de presión y geometrías convexas a partir de materiales compuestos, el bobinado de filamentos es una de las tecnologías más competitivas. El método de impregnación disponible en la industria para el bobinado de filamentos comprende la impregnación de las fibras en un baño abierto. Durante el procedimiento de impregnación las fibras para hilar tienen que ser extendidas para humedecer completamente los filamentos de fibra individuales de las fibras para hilar.

15 Un aparato de bobinado de filamentos enrolla después el manojó de fibras tensionado e impregnado con resina alrededor de un mandril que define la forma y dimensiones del producto final. Los manojos de fibras se aplican bajo tensión para conseguir una relación de volumen fibra/resina alta en el material compuesto.

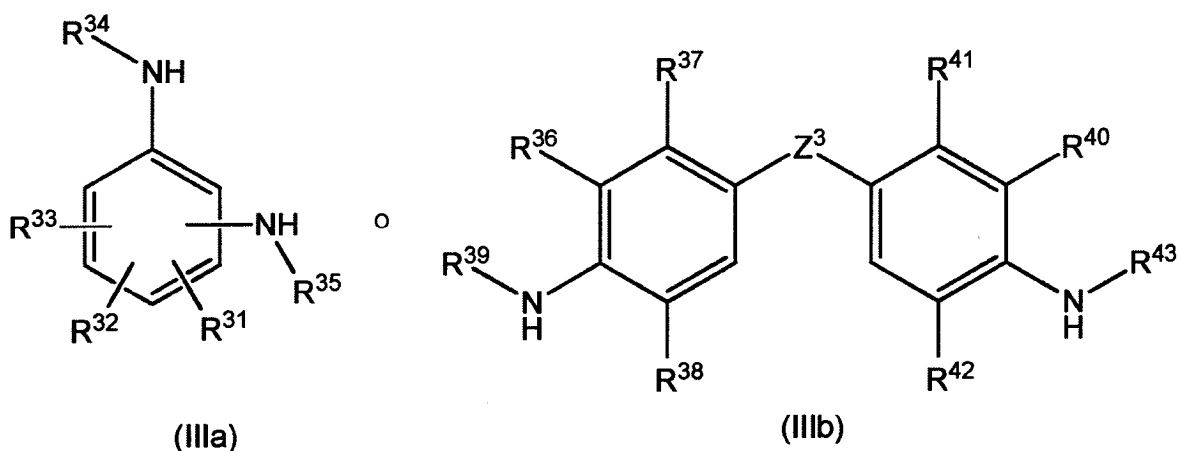
20 Para el bobinado de filamentos la formulación de resina debe tener una viscosidad menor que aproximadamente 500 mPaxs, preferiblemente no más que aproximadamente 300 mPaxs, a la temperatura de impregnación. Las estructuras de refuerzo (hechas p.ej. de fibras de vidrio, de carbono o de aramida) se impregnan en un baño de resina con todos los componentes mezclados. Una impregnación completa y uniforme de las fibras de refuerzo es de crucial importancia en el procedimiento de bobinado de filamentos.

25 Usando diaminas aromáticas (especialmente Lonzacure™ DETDA80) como catalizadores, la viscosidad de la mezcla puede reducirse adicionalmente, lo que ayuda a operar con el baño de resina a una temperatura más baja. Para conseguir un cierto y económico procedimiento de curado se aplica una cierta concentración de la diamina aromática. La concentración garantiza que la pieza producida (p.ej. cilíndrica o elíptica) pueda curarse a una temperatura mucho más baja que una resina de éster de cianato pura (sin catalizador), lo que da como resultado una tensión interna más baja y una calidad de la pieza más alta.

El tiempo de gelificación y el tiempo de curado pueden diseñarse de manera muy precisa, y el tiempo de curado global puede reducirse considerando los datos de reactividad dados en los ejemplos de trabajo más adelante.

30 Los catalizadores empleados en la presente invención están exentos de metales, y en particular exentos de metales de transición que puedan perjudicar las propiedades (p.ej. las propiedades electromagnéticas) de los productos finales o causar problemas medioambientales u ocupacionales. Preferiblemente la mezcla líquida de la presente invención está esencialmente exenta de compuestos metálicos solubles. Es de entender que "esencialmente exenta" significa un contenido de metal no mayor que 10 ppm, preferiblemente no mayor que 5 ppm en peso.

35 El catalizador (c) se selecciona del grupo que consiste en diaminas aromáticas de fórmula



40 en donde R³¹, R³², R³³, R³⁶, R³⁶, R³⁷, R³⁸, R⁴⁰, R⁴¹ y R⁴² se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, alquil-C₁₋₄-tio y cloro, y R³⁴, R³⁵, R³⁹ y R⁴³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₈, y mezclas de los mismos, y Z³ indica un enlace directo o un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)-, -C(=CH₂)-, -C(=CCl₂)-, -Si(CH₃)₂-, alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal, alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado, cicloalcanodiilo C₃₋₈, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, -N(R⁴⁴)-, en donde

R⁴⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, fenilo y fenoxi.

En una realización preferida Z³ es un grupo metileno (-CH₂-).

5 La expresión "alquilo C₁₋₄" pretende incluir en la presente memoria metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo (isopropilo), 1-butilo, 2-butilo (sec-butilo), 2-metil-1-propilo (isobutilo) y 2-metil-2-propilo (terc-butilo), mientras que la expresión "alquilo C₁₋₈" pretende incluir los antes mencionados y todos los grupos alquilo lineales y ramificados que tienen 5 a 8 átomos de carbono según las definiciones dadas anteriormente para alquilo C₁₋₁₀ lineal y alquilo C₄₋₁₀ ramificado.

10 En una realización especialmente preferida el catalizador (c) se selecciona del grupo que consiste en 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina, 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina, 4,4'-metilenbis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilenbis(2-isopropil-6-metil-anilina), 4,4'-metilenbis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina), 4,4'-metilenbis(2-etil-6-metil-anilina), 4,4'-metilenbis(N-sec-butilanilina), y mezclas de las mismas.

En otra realización preferida el al menos un éster de cianato di- o polifuncional (a) es un éster de cianato de fórmula (Ic) en donde R¹⁴ y R¹⁵ son hidrógeno y el valor medio de n es de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, incluso más preferiblemente de 1 a 10, y lo más preferiblemente de 1 a 5.

15 En aún otra realización preferida la al menos una resina epoxi di- o polifuncional (b) se selecciona del grupo que consiste en resinas de éter de diglicidilo de bisfenol A, resinas de éter de diglicidilo de bisfenol F, resinas de éter de glicidilo de N,N,O-triglicidil-3-aminofenol, N,N,O-triglicidil-4-aminofenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilenbisbencenamina, 4,4',4''-metilidientrisfenol, éteres de diglicidilo de naftalenodiol, y mezclas de los mismos.

20 En otra realización preferida la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende de 20 a 80% en peso del al menos un éster de cianato di- o polifuncional (a).

En otra realización preferida la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende de 20 a 79% en peso de la al menos una resina epoxi di- o polifuncional (b).

En aún otra realización preferida la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende de 0,5 a 10% en peso del catalizador (c).

25 En otra realización preferida la estructura de fibras proporcionada en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de boro, fibras de cerámica, fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras naturales, y mezclas de las mismas.

30 En otra realización preferida la estructura de fibras proporcionada en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en hebras, hilos, fibras para hilar, telas unidireccionales, telas 0/90°, telas tejidas, telas híbridas, telas multiaxiales, alfombras de hebras cortadas, tejidos, trenzas, y combinaciones de los mismos.

La mezcla líquida obtenida en la etapa (i) puede contener uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en agentes de liberación de moldes (internos), cargas, diluyentes reactivos, y mezclas o combinaciones de los mismos.

35 Los agentes de liberación de moldes internos están presentes preferiblemente en cantidades de 0 a 5% en peso, en base a la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c). Ejemplos de agentes de liberación de moldes internos adecuados para ser añadidos a la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) son Axel XP-I-PHPUL-1 (una mezcla sinérgica de propietario de ácidos grasos orgánicos, ésteres y agente neutralizador de amina) y Axel MoldWiz[®] INT-1850HT (una mezcla sinérgica de propietario de ácidos grasos orgánicos, ésteres y alcanos y alcoholes, proveedor: Axel Plastics Research Laboratories, Inc., Woodside NY, EE.UU.). Otros agentes de liberación de moldes se frotran habitualmente sobre una superficie de molde. Ejemplos de esos agentes de liberación de moldes son Frekote[®] 700-NC (una mezcla de nafta pesado hidrotratado (60-100%), éter dibutílico (10-30%), alquilato ligero de nafta (petróleo) (1-5%), octano (1-5%) y resina de propietario (1-5%); proveedor: Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Alemania) y Airtech Release All[®] 45 (que contiene 90-100% de nafta (petróleo) pesada hidrotratada; proveedor: Airtech Europe SARL, Differdange, Luxemburgo).

45 Las cargas están presentes preferiblemente en cantidades de 0 a 40% en peso, en base a la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c). Pueden estar en forma de partículas, polvos, esferas, astillas y/o hebras, en un tamaño de nanoescala a milímetros. Las cargas adecuadas pueden ser orgánicas, tales como termoplásticos y elastómeros, o inorgánicas, tales como vidrio, grafito, fibras de carbono, sílice, polvos minerales, y similares.

50 Los diluyentes reactivos están presentes preferiblemente en cantidades de 0 a 20% en peso, en base a la cantidad del componente (b). Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados son compuestos epoxi mono-, di- o trifuncionales derivados de alcoholes o fenoles cicloalifáticos, tales como éteres de diglicidilo de glicoles, en particular 1,ω-alcanodiolos que tienen 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1,4-(diglicidiloxi)butano o 1,12-(diglicidiloxi)dodecano, o el éter de diglicidilo de neopentilglicol, éteres de glicidilo de alcoholes primarios lineales o ramificados que tienen 8 a 16 átomos de carbono, por ejemplo éter de glicidilo de 2-etilhexilo o éter de glicidilo de

alquilo C₈₋₁₆, o el éter de diglicidilo de 1,4-ciclohexanodimetanol.

5 En una realización preferida la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) contiene poco o ningún disolvente adicional (no reactivo) tal como acetona o butanona. Preferiblemente contiene menos que 20% en peso, más preferiblemente menos que 15% en peso, incluso más preferiblemente menos que 10% en peso o 5% en peso, estando cada porcentaje basado en el peso total de los componentes (a), (b) y (c), o, lo más preferiblemente, ningún disolvente en absoluto.

10 La etapa de curado (v) puede realizarse usando cualquier técnica de calentamiento, incluyendo técnicas convencionales así como técnicas innovadoras tales como procedimientos Quickstep o Roctool. El tiempo requerido para curar la mezcla líquida depende de su composición y la temperatura de curado, está típicamente en el intervalo de aproximadamente una hora a aproximadamente 20 horas. Un experto en la materia puede determinar fácilmente las condiciones de curado adecuadas en base a las guías dadas por los ejemplos de trabajo más adelante.

La etapa de curado (v) puede ser seguida adicionalmente por un tratamiento de calor post-curado, preferiblemente a una temperatura hasta 300 °C durante hasta 10 horas.

15 Las piezas reforzadas con fibras obtenibles por el método de la invención exhiben una resistencia a alta temperatura, dada por el valor T_g (determinado por la medida de tan δ por TMA) de preferiblemente más que 100 °C, más preferiblemente 120 a 160 °C, después del desmoldeo, y preferiblemente más que 180 °C, más preferiblemente 200 a 420 °C, después del post-curado.

Las piezas reforzadas con fibras obtenibles por el método de la invención y sus realizaciones preferidas descritas anteriormente son asimismo un objeto de la invención.

20 Las piezas reforzadas con fibras obtenibles por el método de la invención pueden usarse en una aplicación visible o no visible, que incluyen, pero no se limitan a, paneles reforzados con fibras, tales como cubiertas protectoras, paneles para puertas y suelos, puertas, lengüetas, alerones, difusores, cajas, etc., geometrías complejas, tales como piezas moldeadas con bordes, piezas con partes de simetría rotacional tales como tuberías, cilindros y tanques, en particular tanques de combustible, plataformas de petróleo y gas, tuberías de escape, etc., y perfiles masivos o huecos, tales como lengüetas, hojas de muelles, soportes, etc., y piezas estructuradas de manera intercalada con o sin estructura central, tales como cuchillas, aleros, etc., o moldes de plástico reforzados con fibras de carbono para la fabricación de materiales compuestos de alto rendimiento.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustrarán el método de la invención y la preparación de las piezas reforzadas con fibras según la invención. Todos los porcentajes son en peso, a menos que se especifique otra cosa.

30 Ejemplos

Métodos:

RTM moldeo por transferencia de resina/inyección de resina

35 Se describe el Procedimiento de Moldeo por Transferencia de Resina: El refuerzo de fibra se coloca en un molde; el molde se cierra y se asegura con abrazaderas. La resina se inyecta en la cavidad del molde bajo presión. La fuerza motriz en el RTM es la presión. Por lo tanto, la presión en la cavidad del molde será más alta que la presión atmosférica. En contraste, los métodos de infusión a vacío usan el vacío como fuerza motriz, y la presión en la cavidad del molde es más baja que la presión atmosférica.

40 El procedimiento de moldeo por inyección de resina se diseña para la fabricación de piezas con alta producción (tiempo de ciclo corto) bajo condiciones repetitivas, con tolerancias muy limitadas (respecto a todos los parámetros de proceso, p.ej., tales como viscosidad, relación de mezcla, permeabilidad del refuerzo, tiempo de gelificación, tiempo de ciclo). Se usa muy comúnmente para procesar polímeros tanto termoplásticos como termoendurecibles.

Característica deseada de la resina usada en PMT:

- Debe tener una viscosidad baja a una cierta temperatura mientras es mantenida en el reservorio antes de la inyección
- 45 • Debe impregnar la preforma de fibras rápidamente y uniformemente sin huecos
- Debe gelificarse tan rápidamente como sea posible una vez que se produzca la impregnación (tiempo de ciclo rápido)
- Debe poseer suficiente dureza para ser desmoldeada sin distorsión
- 50 • Baja viscosidad crítica (<1.000 mPaxs a la temperatura de impregnación para impregnar una carga de preforma de 50%)

- La baja viscosidad requiere menos presión para conseguir un humedecimiento de las fibras adecuado
- La temperatura de inyección (típicamente elevada) de la resina debe ser mantenida tan cerca como sea posible de la viscosidad mínima para asegurar la impregnación de la preforma, dado que temperaturas más altas aceleran el curado, recortando así el tiempo de inyección.

5 Las formulaciones de resina desarrolladas (formulaciones y mezclas de éster de cianato catalizadas con aminas) también pueden aplicarse en procedimientos de fabricación de materiales compuestos con temperaturas de molde que cambien dinámicamente, p.ej. tales como los procedimientos Quickstep o Roctool.

Característica técnica:

10 Los sistemas de resina de éster de cianato o de mezclas de éster de cianato/epoxi podrían curarse con el catalizador de aminas Lonzacure DETDA80 u otras aminas en los procedimientos de inyección de resina RTM. El tiempo de curado podría diseñarse variando la cantidad de catalizador (por ejemplo de 0,5 a 5% en peso o más), lo que depende principalmente de la temperatura de inyección y la temperatura del molde aplicadas para el procedimiento. Finalmente el tiempo de ciclo de curado podría reducirse a valores en el orden de 5-30 minutos, preferiblemente 5-20 minutos. Se aplicó un tratamiento de post-curado entre 180 °C y 300 °C, preferiblemente entre 180 °C y 220 °C, para conseguir el rendimiento térmico y mecánico alto deseado.

Ejemplo 1

20 La formulación fue una mezcla del éster de cianato Primaset™ PT-30 (fórmula Ic, $R^{14} = R^{15} = H$, $n = 3-4$) y resina epoxi de bisfenol A (fórmula IIb, $Q^3 = Q^4 = O$, $R^{20} = R^{21} = R^{22} = R^{23} = R^{24} = R^{25} = R^{26} = R^{27} = H$, $Z^2 = -C(CH_3)_2-$, restos glicidilo en posición para a Z^2). Se usó como catalizador la amina líquida Lonzacure™ DETDA80 (fórmula IIa, $R^{31} = CH_3$, $R^{32} = R^{33} = C_2H_5$, $R^{34} = R^{35} = H$, mezcla isomérica de aproximadamente 80% de 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina y aproximadamente 20% de 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina).

Se preparó una mezcla de 12,80 g (41% en peso) de Primaset™ PT-30 y 18,10 g (59% en peso) de resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A GY240 (Huntsman). La viscosidad del sistema de resina se muestra en la Tabla 1 a continuación:

25 Tabla 1: Viscosidad de Primaset™ PT-30 (41% en peso)/Bisfenol A (59% en peso)

Temperatura [°C]	Viscosidad [mPaxs]
40	3.250
50	1.000
60	400
80	100
100	37
120	18

La viscosidad del catalizador de amina líquida Lonzacure™ DETDA80 es muy baja, como se muestra en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2: Viscosidad de Lonzacure™ DETDA80

Temperatura [°C]	Viscosidad [mPaxs]
25	176
30	108
40	46
50	24
60	14

30 La baja viscosidad y el alto potencial de humedecimiento de las fibras del sistema de resina Primaset™ PT-30/epoxi

de bisfenol A + catalizador Lonzacure™ DETDA80 puede proporcionar buenos parámetros de procesabilidad. La resina puede inyectarse a temperaturas entre 50 y 80 °C con viscosidades por debajo de 1.000 mPaxs.

- 5 El sistema de resina debe gelificarse tan rápidamente como sea posible una vez que la impregnación se completa. El tiempo de gelificación puede controlarse variando la cantidad de catalizador y la temperatura como se muestra en la Tabla 3 a continuación. La cantidad de catalizador se da en tanto por ciento en peso, en base a la cantidad de éster de cianato + resina epoxi.

Tabla 3: Tiempo de gel (Gelnorm) de Primaset™ PT-30/resina epoxi de bisfenol A + catalizador Lonzacure™ DETDA80

Catalizador Lonzacure™ DETDA80 (%)	Tiempo de gel (Gelnorm) [min]				
	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C
1	1.030	365	127	48	23
2	182	55	24,5	10	6,5
3	86	26	10	6	n. d.
5	39	14	6	n. d.	n. d.

n. d.: no determinado (demasiado corto)

- 10 Ajustando una temperatura de molde de, por ejemplo, 130-140 °C, el sistema de resina que contiene de 2 a 3% en peso de catalizador de amina Lonzacure™ DETDA80 consiguió suficiente dureza en 5-20 min para permitir el desmoldeo sin distorsión. Podrían producirse por este método piezas de material compuesto de fibras de vidrio o de carbono. Se muestra un resumen de los parámetros técnicos en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4: Resumen de parámetros técnicos para inyección de resina RTM:

Parámetros	Valores
Resina 1 (Primaset™ PT-30)	12,80 g (41% en peso)
Resina 2 (Epoxi de bisfenol A GY240)	18,10 g (59% en peso)
Catalizador (Amina Lonzacure™ DETDA80)	2-3% en peso
Tipo de fibras	Fibras de vidrio o de carbono
Temperatura de inyección	50-80 °C
Viscosidad a la temperatura de infusión (80 °C)	<500 mPaxs
Temperatura del molde	130-140 °C
Ciclo de curado en el molde	5-20 min a 130-140 °C

- 15 Después del ciclo de curado fue posible desmoldear las piezas sin distorsión.
- Puede conseguirse una resistencia a la alta temperatura (respectivamente una alta T_g) mediante una etapa de procedimiento post-curado definida en una estufa (temperatura entre 180 °C y 220 °C) o bien durante el servicio en un entorno de alta temperatura.

- 20 La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA). La máquina usada fue un instrumento Mettler Toledo TMA SDTA840. Las dimensiones de la muestra fueron 6 x 6 mm² (longitud x anchura) y 1,5 mm de espesor. El método de ensayo aplicó dos rampas de calentamiento (primera rampa: 25-220 °C a 10 K/min y una segunda rampa 25-350 °C a 10 K/min). La T_g se evaluó en la segunda rampa. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

25

Tabla 5: Rendimiento térmico (Ejemplo 1)

Ciclo de curado	10 min a 120 °C + Desmoldeo
Ciclo de post-curado	25-220 °C a 1 K/min + 2 h a 220 °C
Comienzo de T _g por TMA	225-235 °C

Ejemplo 2

5 La formulación fue una mezcla del éster de cianato Primaset™ PT-15 (fórmula Ic, R¹⁴ = R¹⁵ = H, n = 2-3) y resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A. Se usó la amina líquida Lonzacure™ DETDA80 como catalizador.

Se preparó una mezcla de 12,80 g (41% en peso) de Primaset™ PT-15 y 18,10 g (59% en peso) de resina epoxi de bisfenol A GY240 (Huntsman). La viscosidad del sistema de resina se muestra en la Tabla 6 a continuación:

Tabla 6: Viscosidad de Primaset™ PT-15/Resina epoxi de bisfenol A

Temperatura [°C]	Viscosidad [mPaxs]
30	2.100
40	650
50	250
60	120
80	40
100	17
120	10

10 La baja viscosidad y el alto potencial de humedecimiento de las fibras del sistema de resina Primaset™ PT-15/resina epoxi de bisfenol A + catalizador de amina Lonzacure™ DETDA80 proporcionan parámetros de procesabilidad incluso mejores que el sistema de resina descrito anteriormente en el Ejemplo 1. La resina puede inyectarse a temperaturas entre 35 y 60 °C con una viscosidad más baja que 1.000 mPaxs.

15 El sistema de resina debe gelificarse tan rápidamente como sea posible una vez que la impregnación se completa. El tiempo de gelificación puede controlarse variando la cantidad de catalizador y la temperatura como puede mostrarse en la Tabla 7 a continuación:

Tabla 7: Tiempo de gel (Gelnorm) de Primaset™ PT-15 (41% en peso)/epoxi de bisfenol A (59% en peso) + catalizador Lonzacure™ DETDA80

Catalizador Lonzacure™ DETDA80 (%)	Tiempo de gel (Gelnorm) [min]				
	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C
1	2.056	612	233	97	42
2	403	151	54	23	10
3	183	61	23	9	5,5
5	81	22	8,5	5	3

20 Ajustando, por ejemplo, la temperatura del molde a 120 °C, el sistema de resina que contiene de 3 a 5% en peso de catalizador de amina Lonzacure™ DETDA80 consigue suficiente dureza para permitir el desmoldeo después de aproximadamente 10 min sin distorsión. Podrían producirse por este método piezas de material compuesto de fibras de vidrio o de carbono. Se muestra un resumen de los parámetros técnicos en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8: Resumen de los parámetros técnicos de inyección de resina RTM:

Parámetros	Valores
Resina 1: Primaset™ PT-15	12,80 g
Resina 2: Epoxi de bisfenol A GY240	18,10 g
Catalizador: Amina Lonzacure™ DETDA80	3-5% en peso
Tipo de fibras	Fibras de vidrio o de carbono
Temperatura de inyección	35-60 °C
Viscosidad a la temperatura de infusión (80 °C)	<500 mPaxs
Temperatura del molde	120-140 °C
Ciclo de curado en el molde	5-15 min a 120-140 °C

Después del ciclo de curado fue posible desmoldear las piezas sin distorsión.

5 Puede conseguirse una resistencia a la alta temperatura (respectivamente una alta T_g) mediante una etapa de procedimiento post-curado definida en una estufa (temperatura entre 180 °C y 220 °C) o bien durante el servicio en un entorno de alta temperatura.

La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA) como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 9 a continuación:

Tabla 9: Rendimiento térmico (Ejemplo 2)

Ciclo de curado	10 min a 120 °C + Desmoldeo
Ciclo de post-curado	25-220 °C a 1 K/min + 2 h a 220 °C
Comienzo de T_g por TMA	205-215 °C

10

Moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM) e infusión de resina

15 Las invenciones anteriores se dirigían principalmente a la tecnología de prepreg o formulaciones de resina de 1 componente. La infusión de resina requiere sistemas con una viscosidad (a la temperatura de infusión) menor que 500 mPaxs, preferiblemente menos que 300 mPaxs. Las estructuras de refuerzo (hechas de fibras de vidrio o de carbono o de aramida) se impregnan desde un recipiente de resina con todos los componentes mezclados. Usando diaminas aromáticas (especialmente Lonzacure™ DETDA80) la viscosidad de la mezcla puede reducirse adicionalmente, lo que ayuda a operar con el recipiente de resina a una temperatura más baja. Considerando el tamaño de la pieza, debe evaluarse el tiempo de infusión. El tiempo de gelificación y el tiempo de curado pueden diseñarse de manera muy precisa, y el tiempo de curado global puede reducirse considerando los datos de reactividad en la Tabla 10 a continuación.

20

Tabla 10: Tiempo de gel (Gelnorm) de Primaset™ PT-30/resina epoxi de bisfenol A + catalizador Lonzacure™ DETDA80

Catalizador Lonzacure™ DETDA80 (%)	Tiempo de gel (Gelnorm) [min]					
	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	130 °C	140 °C
0,5		1.208	388	136	98	61
1	1.009	339	125	46	32	22
2	160	64	23	6,5	5	n. d.
5	18	7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
10	8	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

n. d.: no determinado (demasiado corto)

La viscosidad del sistema de mezcla Primaset™ PT-30 (68% en peso)/resina Epoxi de bisfenol A (32% en peso) se muestra en la Tabla 11 a continuación:

Tabla 11: Viscosidad de Primaset™ PT-30/Epoxi de bisfenol A

Temperatura [°C]	Viscosidad [mPaxs]
30	54.400
40	9.400
60	830
80	165
100	59
120	25

5 Ejemplo 3

Moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM) e infusión de resina:

Característica técnica:

Se usó un molde de vidrio plano. El molde se limpió, y la superficie se frotó con un agente de liberación de moldes. En este ensayo, se usó el agente de liberación líquido Release All® 45 de Airtech.

10 La tela de fibra de carbono se cortó en trozos de 25x25 cm² y se tuvo cuidado de impedir la retirada de fibra durante el manejo de las capas cortadas. Se cortaron 16 capas para cada uno de los laminados experimentales. En el caso del ensayo, las fibras de tela de carbono usadas fueron Toho Tenax HTA40 E13 (proveedor: Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, Alemania). Después las capas de tela de fibra de carbono preparadas se extendieron sobre la superficie del molde. Se tuvo cuidado de construir un apilamiento simétrico para impedir la distorsión durante la etapa de post-curado.

15 En este ejemplo, se usó una Línea de Flujo Omega de Airtech tanto para la alimentación de resina como para la línea de vacío. La dimensión de la Línea de Flujo Omega fue la misma que la anchura de las capas de fibra de carbono en ambos lados (entrada de la alimentación de resina y salida de la línea de vacío). Una vez que se infiltró la resina en un lado, la línea de alimentación de resina se llenó en su longitud completa muy rápidamente. Después de eso, la resina se infundió a través del apilamiento laminado de carbono entero hacia la salida de vacío.

20 Se utilizaron los siguientes materiales auxiliares de infusión de resina: se cortó una capa de pelado “todo en uno” y capa de película desprendible (Fibertex Compoflex® SB150) y se colocó directamente en contacto sobre las capas de fibra de carbono. Se cortó una capa de un medio de distribución de resina (Airetech Knitflow 105 HT) y se instaló sobre la parte superior del apilamiento previo (fibras de carbono y capa de pelado/capas de película desprendible).

25 El medio de distribución de resina permitió la extensión de la resina rápidamente en toda la pieza de material compuesto. Se posicionó la capa de distribución, así como un basamento de la Línea de Flujo Omega (Airtech Omega Flow Lines OF750) para la entrada de alimentación de resina. En el otro lado del molde (salida de la línea de vacío), se colocaron una capa de distribución de resina y una capa de Compoflex® SB150 (Fibertex Nonwovens A/S, Aalborg, Dinamarca) como basamento para la Línea de Flujo Omega. Todas las capas de material en contacto con

30 el molde se comprimieron para evitar “formación de puentes” cuando se aplicara el vacío. Se acoplaron conectores de infusión de resina de alta temperatura (VAC-RIC-HT o RIC-HT de Airtech) a la parte central de los canales de entrada de alimentación de resina y salida de vacío.

35 Se usó una bolsa de vacío rectangular adaptada, que se cosió por calor en tres lados de su perímetro y se diseñó especialmente para la dimensión del molde (Wrightlon® WL5400 o WL7400 de Airtech). Todo el montaje de infusión se puso dentro de la bolsa de vacío, que finalmente se cosió por calor en el lado abierto de su perímetro. Se perforaron dos pequeños agujeros en la bolsa. Los conectores de la línea de alimentación y la línea de vacío se acoplaron a la bolsa sobre los agujeros, y se instalaron tubos de nailon. El molde ensamblado se conectó con una fuente de resina y una bomba de vacío.

40 El montaje del molde entero se instaló dentro de una estufa para infundir a la temperatura requerida. Se aplicó un vacío completo y temperatura al montaje de la bolsa durante 3 hasta 12 horas antes de iniciarse la infusión. Fue beneficioso aplicar al apilamiento de capas de fibra y al montaje del molde las condiciones de temperatura de procesamiento para mejorar el proceso de flujo y para retirar la humedad absorbida desde las capas de fibra.

Se encendió la bomba de vacío, con un vacío de 3-5 hPa, y se consiguió un sellado excelente comprobando fugas.

ES 2 650 268 T3

La temperatura de la estufa se aumentó hasta 80 °C a una velocidad de calentamiento de 3-5 K/min.

5 Se colocaron 350 g de la mezcla Primaset™ PT-30/resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A (una mezcla de 238 g de éster de cianato Primaset™ PT-30 y 112 g de resina epoxi de bisfenol A (Huntsman GY240)) dentro de una estufa de vacío a 80 °C y se desgasificó a 3 hPa durante 30 min para retirar cualquier burbuja de aire presente en la resina. Después se añadió el catalizador de amina Lonzacure™ DETDA80 (3,15 g, 0,9% en peso) a 80 °C y se mezcló hasta una homogeneización completa. El sistema resina + catalizador de amina se colocó en una estufa a 80 °C y se desgasificó de nuevo a 5 hPa durante 5-10 minutos para retirar cualquier burbuja de aire creada durante la mezcla con el catalizador.

10 La presión de la bolsa de vacío se ajustó a 1 kPa (10 mbar) y la temperatura de la estufa fue 80 °C. Calentar la resina a 80 °C redujo la viscosidad al intervalo de 150-300 mPaxs. A esta viscosidad, la mezcla Primaset™ PT-30/resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A + catalizador de amina Lonzacure™ DETDA80 pudo ser infundida con éxito en 20-30 minutos y hecha fluir a través de las fibras bajo la bolsa.

El vacío completo de 10 hPa fue mantenido hasta que la resina alcanzó el punto de curado. El material se curó bajo el montaje de la bolsa usando el siguiente ciclo de curado:

15 80 °C-120 °C, 1K/min; 2 h a 120 °C; 120 °C-140 °C, 1 K/min; 2 h a 140 °C

Después del curado el material pudo ser desmoldeado fácilmente del montaje de la bolsa. Puede aplicarse un ciclo de post-curado como sigue, para alcanzar los rendimientos mecánicos y térmicos deseados: 25 °C-220 °C, 0,5 K/min, 2 h a 220 °C.

Se muestra un resumen de los parámetros técnicos en la Tabla 12 a continuación.

20 Tabla 12: Resumen de los parámetros técnicos de la infusión de resina:

Parámetros	Valores
Resina 1 (Primaset™ PT-30)	238 g
Resina 2 (Epoxi de bisfenol A (GY240))	112 g
Catalizador (amina líquida Lonzacure™ DETDA80)	3,15 g (0,9% en peso)
Fibra (tela de fibra de carbono)	Toho Tenax HTA40 E13 carbono, 285 g/m ²
Número de apilamiento de capas de fibra	16
Tiempo de desgasificación / temperatura / presión (Resina)	30 min / 80 °C / 3 hPa
Tiempo de desgasificación / temperatura / presión (Resina + catalizador)	5-10 min / 80 °C / 5 hPa
Temperatura de infusión / temperatura de molde	80 °C / 80 °C
Viscosidad a la temperatura de infusión (80 °C)	160-200 mPaxs
Presión de infusión / tiempo de infusión	1 kPa (10 mbar) / 20-40 min
Ciclo de curado después de la infusión de resina completada	80 °C-120 °C, 1 K/min; 2 h a 120 °C; 120 °C-140 °C, 1 K/min
Desmoldeo desde el montaje de la bolsa	---
Ciclo de post-curado	25 °C-220 °C, 0,5 K/min, 2 h a 220 °C

La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA) como se describe en el Ejemplo 1. El resultado se muestra en la Tabla 13 a continuación:

Tabla 13: Propiedades térmicas (Ejemplo 3)

Ciclo de post-curado	25-220 °C a 0,5 K/min + 2 h a 220 °C
Comienzo de T_g por TMA	280-290 °C

Ejemplo 4

Pultrusión:

Característica técnica:

5 Se usó un molde de pultrusión metálico rectangular, que formó un perfil de material compuesto de 20 x 10 mm². Se limpió el molde, y la superficie se frotó con una gente de liberación de moldes (Chemlease[®] IC25).

El refuerzo de fibra (fibra de carbono Toho Tenax HTA (proveedor: Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, Alemania)) estaba formado por 16 fibras para hilar. Las fibras se estiraron directamente desde la bobina hacia el baño de resina.

10 Las fibras impregnadas entraron en el molde de pultrusión y se estiraron a través del molde. El molde comprendía cuatro zonas de calentamiento controladas de manera diferente, partiendo de una temperatura de 150 °C y aumentando a 160 °C, 170 °C y finalmente 180 °C en la salida del molde.

15 Se mezcló una mezcla de Primaset[™] PT-30 / resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A (350 g, mezcla de 238 g de éster de cianato Primaset[™] PT-30 y 112 g de resina epoxi de bisfenol A (Huntsman GY240)) con 2% (7 g) de un liberador de moldes interno (Chemlease IC25, proveedor: Chemtrend). Después se añadió el catalizador de amina Lonzacure[™] DETDA80 (8,75 g, 2,5% en peso) a 80 °C y se mezcló hasta una homogeneización completa. El sistema resina + catalizador de amina se colocó en el baño de resina, que fue mantenido a una temperatura constante de 65 °C. Después el procedimiento de pultrusión empezó como se describe. Finalmente se aplicó un ciclo de post-curado: 25→220 °C a 1 K/min + 2 h a 220 °C.

20 La velocidad de producción conseguida fue 0,2 m/min. Las muestras fabricadas mostraron una T_g (por DMA) de 80 °C después del moldeo y 300 °C después del post-curado.

Se muestra un resumen de los parámetros técnicos en la Tabla 14 a continuación.

Tabla 14: Resumen de los parámetros técnicos de la pultrusión:

Parámetros	Valores
Resina 1 (Primaset [™] PT-30)	238 g
Resina 2 (Epoxi de bisfenol A (GY240))	112 g
Catalizador (amina líquida Lonzacure [™] DETDA80)	8,75 g (2,5% en peso)
Liberador de molde interno (Chemtrend Chemlease [®] IC25)	7 g (2,0% en peso)
Fibra (fibras para hilar de fibra de carbono)	Toho Tenax HTA 16 fibras para hilar
Temperatura de mezcla	80 °C
Temperatura del baño de impregnación	65 °C
Temperaturas del molde (4 secciones de calentamiento)	150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C
Viscosidad después de mezclar (80 °C)	120-200 mPaxs
Velocidad de producción	0,15-0,22 m/min
Ciclo de post-curado	25 °C→220 °C, 1 K/min, 2 h a 220 °C

25 La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA) como se describió en el Ejemplo 1. El resultado se muestra en la Tabla 17 a continuación:

Tabla 15: Propiedades térmicas (Ejemplo 4)

Ciclo de post-curado	25-220 °C a 0,5 K/min + 2 h a 220 °C
Comienzo de T _g por TMA	250-265 °C

Ejemplo 5

Bobinado de filamentos:

Característica técnica:

5 Se usó un mandril cilíndrico para formar una tubería de material compuesto con un diámetro interno de 40 mm. Se limpió el mandril, y la superficie se frotó con un agente de liberación de moldes.

10 El refuerzo de fibras (fibra de carbono Toho Tenax HTA (proveedor: Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, Alemania)) se formó por 4 fibras para hilar. Las fibras se estiraron directamente desde la bobina a través del baño de resina, que fue mantenido a una temperatura constante de 65 °C. Las fibras impregnadas se colocaron sobre el mandril en diferentes ángulos de ±30° y 89° para formar 18 capas, dando como resultado un espesor de la pared de la tubería de 4,4 mm.

El mandril y las fibras impregnadas colocadas sobre el mismo fueron mantenidos a una temperatura constante de 80 °C.

15 Una mezcla de resina de éster de cianato Primaset™ PT-30 y resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A (350 g, una mezcla de 238 g de Primaset™ PT-30 y 112 g de resina epoxi de bisfenol A (Huntsman GY240)) se mezcló con el catalizador de amina Lonzacure™ DETDA80 (7 g, 2% en peso) a 70 °C hasta una homogeneización completa. El sistema resina + catalizador de amina se colocó en el baño de resina a 65 °C. Después el procedimiento de bobinado de filamentos empezó como se describió, seguido de un ciclo de precurado a 80 °C durante 24 h, enfriamiento hasta la temperatura ambiente (velocidad de enfriamiento 1 K/min), y desmoldeo del mandril a ambiente. Finalmente, la tubería se sometió a un tratamiento de post-curado a 25 °C→220 °C, 1 K/min y 2 h a 220 °C.

20

Se muestra un resumen de los parámetros técnicos en la Tabla 16 a continuación.

Tabla 16: Resumen de los parámetros técnicos por bobinado de filamentos:

Parámetros	Valores
Resina 1 (Primaset™ PT-30)	238 g
Resina 2 (Epoxi de bisfenol A (GY240))	112 g
Catalizador (amina líquida Lonzacure™ DETDA80)	7 (2,0% en peso)
Fibra (fibras para hilar de fibra de carbono)	Toho Tenax HTA 4 fibras para hilar
Temperatura de mezcla	80 °C
Temperatura del baño de impregnación	65 °C
Viscosidad a la temperatura de impregnación (65 °C)	<500 mPaxs
Velocidad de producción (velocidad de fibra)	10-18 m/min
Dimensiones de la tubería	Diámetro interior: 40 mm, Diámetro exterior: 48,8 mm
Precurado	24 h a 80 °C
Ciclo de post-curado	25 °C→220 °C, 1 K/min, 2 h a 220 °C

25 La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA) como se describió en el Ejemplo 1. El resultado se muestra en la Tabla 17 a continuación:

Tabla 17: Propiedades térmicas (Ejemplo 5)

Ciclo de post-curado	25-220 °C a 1 K/min + 2 h a 220 °C
Comienzo de T_g por TMA	240-260 °C

Ejemplos 6-14

Se ensayó la resina de cianato Primaset™ PT-30 con diversos catalizadores. Las muestras se prepararon calentando la resina hasta 95 °C, añadiendo después el catalizador y mezclando hasta una homogeneización completa.

- 5 Las muestras se sometieron a un ciclo de curado que comprendía calentar de 25 °C a 140 °C a 1 K/min y mantener a 140 °C durante 30 minutos, seguido de un tratamiento de post-curado que comprendía calentar de 25 °C a 200 °C a 1 K/min, mantener a 200 °C durante 1 h, calentar de 200 °C a 260 °C a 1K/min, y mantener a 260 °C durante 1 h.

10 La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA) como se describió anteriormente. El método de ensayo aplicó dos rampas de calentamiento (primera rampa: 25-250 °C a 10 K/min, segunda rampa: 25-400 °C a 10 K/min). La T_g se evaluó en la segunda rampa. Los resultados se compilan en la Tabla 18, junto con los métodos adecuados para preparar piezas reforzadas con fibras a partir de cada composición.

Tabla 18

Ejemplo N°	Catalizador		Tiempo de gel a 140 °C	Comienzo de T_g [°C]	Métodos (Nos. de Ejemplo)
	Nombre	Cantidad			
6	Lonzacure™ M-CDEA	3% en peso	11 min	>300	1, 2
7	Lonzacure™ M-CDEA	2% en peso	13 min	260-270	1, 2
8	Albemarle Ethacure® 300 ¹⁾	2% en peso	17 min	280-290	1, 2, 3, 4, 5
9	Albemarle Ethacure® 420 ²⁾	4% en peso	19 min	280-290	1, 2, 3, 4, 5
10	OMICURE™ BC-120 ³⁾	2% en peso	4 min	>300	1, 5
11	2-etil-4-metilimidazol	5% en peso	17 min	260-265	1, 5
12	2-etilimidazol	5% en peso	25 min	270-280	1, 2
13	Mezcla de alquilpiridinas ⁴⁾	5% en peso	17 min	280-290	1, 5
14	Lonzacure™ DETDA80	1,5% en peso	9 min	>300	1, 2, 3, 4, 5

¹⁾ Mezcla de 3,5-bis(metil)tolueno-2,4-diamina y 3,5-bis(metil)tolueno-2,6-diamina

²⁾ 4,4'-Metileno-bis-(N-sec-butilanilina)

15 ³⁾ N,N-Dimetil-n-octilamina, complejo con tricloruro de boro

⁴⁾ Mezcla de alquil- y alqueni-piridinas, que comprende aprox. 40% de 5-(2-butenil)-2-metil-piridinas (mezcla cis/trans, relación aproximadamente 1/3), aprox. 12% de 2-alil-5-etilpiridina, aprox. 9% de 3,5-dietil-2-metilpiridina, aprox. 6% de 5-etil-2-propilpiridina

Ejemplos 15-28

- 20 Se ensayó con diversos catalizadores una mezcla de resina de cianato Primaset™ PT-30 y resina epoxi de éter de diglicidilo de bisfenol A. Las muestras se prepararon calentando las resinas hasta 95 °C, añadiendo después el catalizador y mezclando hasta una homogeneización completa.

25 Las muestras se sometieron a un ciclo de curado que comprendía calentar de 25 °C a 140 °C a 1 K/min y mantener a 140 °C durante 30 minutos, seguido de un tratamiento de post-curado que comprendía calentar de 25 °C a 220 °C a 1 K/min, y mantener a 220 °C durante 1 h.

La temperatura de transición vítrea T_g se midió por Análisis Mecánico Térmico (TMA) como se describió anteriormente. El método de ensayo aplicó dos rampas de calentamiento (primera rampa: 25-200 °C a 10 K/min, segunda rampa: 25-350 °C a 10 K/min). La T_g se evaluó en la segunda rampa. Los resultados se compilan en la

Tabla 19, junto con los métodos adecuados para preparar piezas reforzadas con fibras a partir de cada composición.

Tabla 19

Ejemplo N°	Catalizador		Tiempo de gel a 140 °C	Comienzo de T _g [°C]	Métodos (Nos. de Ejemplo)
	Nombre	Cantidad			
15	Lonzacure™ M-CDEA	3% en peso	14 min	270-280	1, 2
16	Lonzacure™ M-CDEA	2% en peso	9 min	275-285	1, 2
17	Albemarle Ethacure® 300 ¹⁾	2% en peso	18 min	260-270	1, 2, 3, 4, 5
18	Albemarle Ethacure® 420 ²⁾	3% en peso	12 min	260-270	1, 2, 3, 4, 5
19	N,N-dimetilbencilamina	3% en peso	6 min	190-200	1, 2
20	2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol	3% en peso	12 min	280-290	1, 2
21	OMICURE™ BC-120 ³⁾	3% en peso	5 min	180-190	1, 5
22	2-Etil-4-metil-imidazol	3% en peso	15 min	190-200	1, 5
23	2-Etilimidazol	3% en peso	12 min	200-205	1, 2
24	5-Etil-2-metil-piridina	2% en peso	9 min	250-260	1, 5
25	Mezcla de alquilpiridinas ⁴⁾	2% en peso	13 min	240-250	1, 5
26	Niacinamida	2% en peso	11 min	240-250	1, 2
27	Dicianoamida de 1-butil-3-metil-piridinio	5% en peso	28 min	190-200	1, 5
28	Lonzacure™ DETDA80	1,5% en peso	9 min	270-280	1, 2, 3, 4, 5

¹⁾ Mezcla de 3,5-bis(metiltio)tolueno-2,4-diamina y 3,5-bis(metiltio)tolueno-2,6-diamina

²⁾ 4,4'-Metilenbis-(N-sec-butilanilina)

5 ³⁾ N,N-Dimetil-n-octilamina, complejo con tricloruro de boro

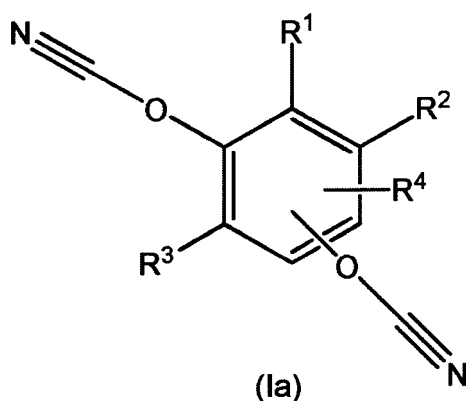
⁴⁾ Mezcla de alquil- y alquenilpiridinas, que comprende aprox. 40% de 5-(2-butenil)-2-metil-piridinas (mezcla cis/trans, relación aproximadamente 1/3), aprox. 12% de 2-alil-5-etilpiridina, aprox. 9% de 3,5-dietil-2-metilpiridina, aprox. 6% de 5-etil-2-propilpiridina

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una pieza reforzada con fibras a base de éster de cianato o una mezcla de éster de cianato/epoxi, que comprende las etapas de

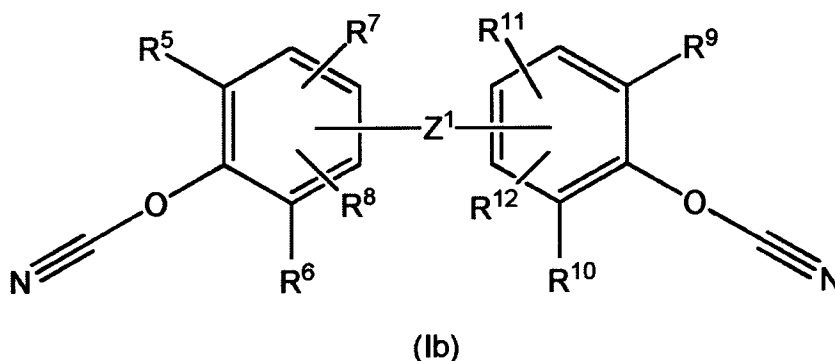
(i) proporcionar una mezcla líquida, que es líquida a temperatura ambiente, que comprende

5 (a) de 15 a 99,9% en peso de al menos un éster de cianato di- o polifuncional seleccionado del grupo que consiste en ésteres de cianato difuncionales de fórmula



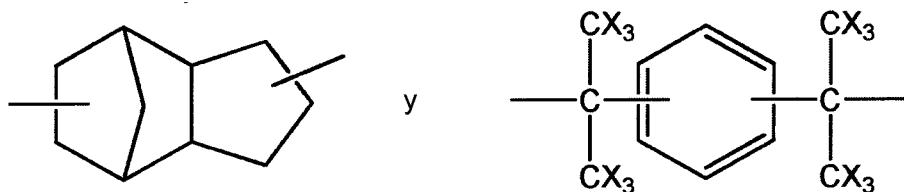
10 en donde R¹ a R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi,

ésteres de cianato difuncionales de fórmula



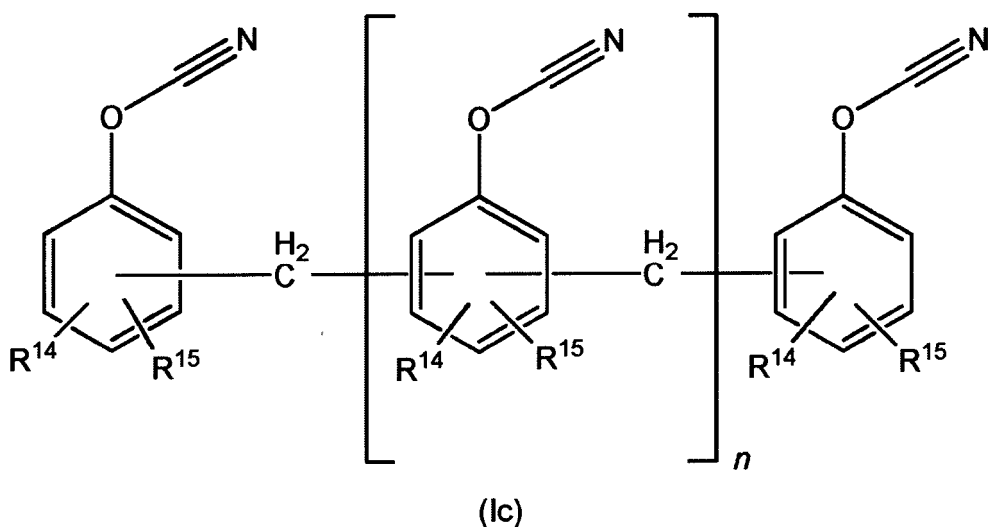
15 en donde R⁵ a R¹² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi;

20 y Z¹ indica un enlace directo o un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)-, -C(=CH₂)-, -C(=CCl₂)-, -Si(CH₃)₂-, alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal, alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado, cicloalcanodiilo C₃₋₈, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, -N(R¹³)- en donde R¹³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, fenilo y fenoxi, y restos de fórmulas



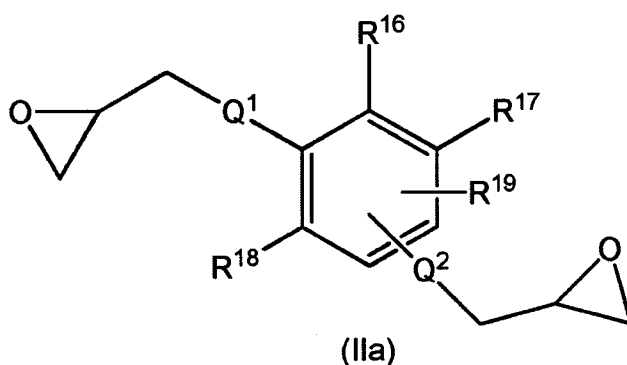
en donde X es hidrógeno o flúor;

y ésteres de cianato polifuncionales de fórmula



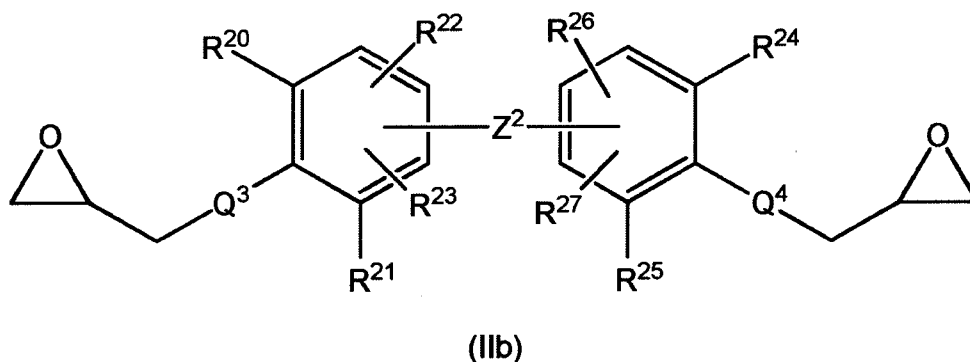
y mezclas oligoméricas de los mismos, en donde n es un número entero de 1 a 20 y R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal y alquilo C₄₋₁₀ ramificado;

5 (b) de 0 a 84,9% en peso de al menos una resina epoxi di- o polifuncional seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxi de fórmula



10 en donde Q¹ y Q² son independientemente oxígeno o -N(G)- con G = oxiranilmetilo, y R¹⁶ a R¹⁹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi;

resinas epoxi de fórmula

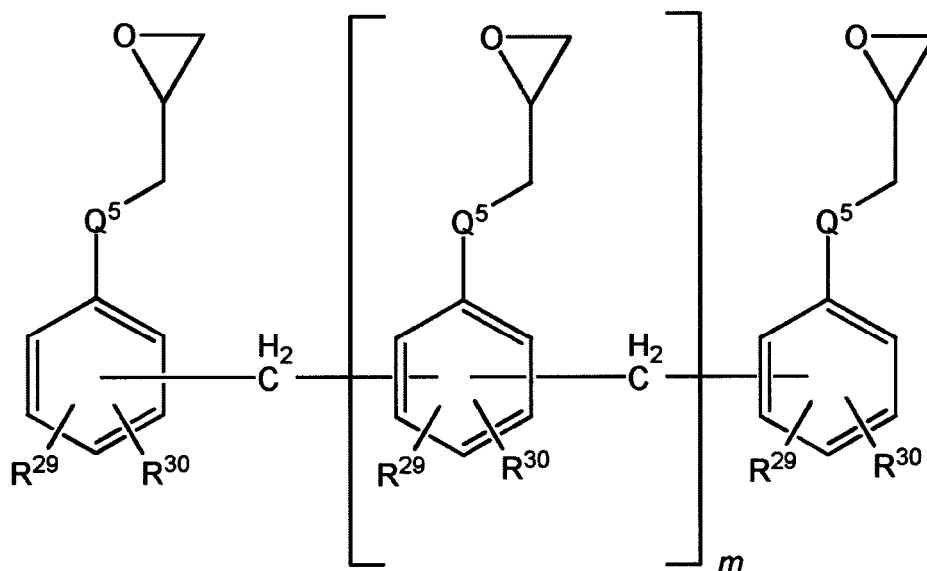


15 en donde Q³ y Q⁴ son independientemente oxígeno o -N(G)- con G = oxiranilmetilo, R²⁰ a R²⁷ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ halogenado, alcoxi C₁₋₁₀, halógeno, fenilo y fenoxi, y Z² indica un enlace directo o un resto divalente seleccionado del grupo que

consiste en -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -C(=O), -C(=CH₂)-, -C(=CCl₂)-, -Si(CH₃)₂-, alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal, alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado, cicloalcanodiilo C₃₋₈, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, glicidiloxifenilmetileno, y -N(R²⁸)- en donde R²⁸ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, fenilo y fenoxi;

5

resinas epoxi de fórmula



(IIc)

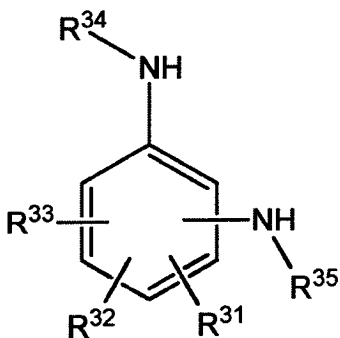
y mezclas oligoméricas de las mismas, en donde m es un número entero de 1 a 20, Q⁵ es oxígeno o -N(G)- con G = oxiranilmetilo, y R²⁹ y R³⁰ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ lineal y alquilo C₄₋₁₀ ramificado; y éteres de diglicidilo de naftalenodiol;

10

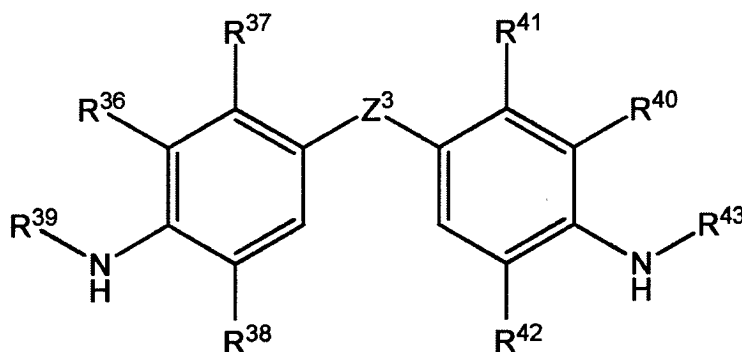
y

(c) de 0,1 a 25% en peso de un catalizador exento de metal;

el catalizador exento de metal se selecciona del grupo que consiste en diaminas aromáticas de fórmula



(IIIa)



(IIIb)

15

en donde R³¹, R³², R³³, R³⁶, R³⁶, R³⁷, R³⁸, R⁴⁰, R⁴¹ y R⁴² se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, alquil-C₁₋₄-tio y cloro; R³⁴, R³⁵, R³⁹ y R⁴³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₈, y mezclas de los mismos, y Z³ indica un enlace directo o un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -C(=O), -C(=CH₂)-, -C(=CCl₂)-, -Si(CH₃)₂-, alcanodiilo C₁₋₁₀ lineal, alcanodiilo C₄₋₁₀ ramificado, cicloalcanodiilo C₃₋₈, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, y -N(R⁴⁴)-, en donde R⁴⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀

20

lineal, alquilo C₁₋₁₀ lineal halogenado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado, alquilo C₄₋₁₀ ramificado halogenado, cicloalquilo C₃₋₈, fenilo y fenoxi;

en donde los porcentajes de (a), (b) y (c) están basados en la cantidad total de (a), (b) y (c);

(ii) proporcionar una estructura de fibra

- 5 (iii) colocar dicha estructura de fibra en un molde o sobre un sustrato,
- (iv) impregnar dicha estructura de fibra con dicha mezcla líquida, aplicando opcionalmente presión elevada y/o evacuando el aire del molde y la estructura de fibra, a una temperatura de 20 a 80 °C, y
- (v) curar dicha mezcla líquida aplicando una temperatura de 30 a 300 °C, preferiblemente 30 a 220 °C, durante un tiempo suficiente para curar dicha mezcla.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde la impregnación en la etapa (iii) se consigue usando un método seleccionado del grupo que consiste en moldeo por transferencia de resina, moldeo por transferencia de resina asistida por vacío, infusión de resina líquida, Procedimiento de Moldeo por Infusión de Resina de Materiales Compuestos Seemann, infusión de resina asistida por vacío, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por pulverización, pultrusión, laminación y bobinado de filamentos.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador (c) se selecciona del grupo que consiste en 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina, 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina, 3,5-bis(metil)tolueno-2,4-diamina, 3,5-bis(metil)tolueno-2,6-diamina, 4,4'-metilénbis(2,6-diisopropil-anilina), 4,4'-metilénbis(2-isopropil-6-metil-anilina), 4,4'-metilénbis(2,6-dietil-anilina), 4,4'-metilénbis(3-cloro-2,6-dietil-anilina), 4,4'-metilénbis(2-etil-6-metil-anilina), 4,4'-metilénbis(N-sec-butil-anilina), y mezclas de las mismas.
- 20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un éster de cianato di- o polifuncional (a) es un éster de cianato de fórmula (Ic) en donde R¹⁴ y R¹⁵ son hidrógeno y el valor medio de n es de 1 a 20, preferiblemente 1 a 5.
- 25 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la al menos una resina epoxi di- o polifuncional (b) se selecciona del grupo que consiste en resinas de éter de diglicidilo de bisfenol A, resinas de éter de diglicidilo de bisfenol F, resinas de éter de glicidilo de N,N,O-triglicidil-3-aminofenol, N,N,O-triglicidil-4-aminofenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilénbisbencenammina, 4,4',4''-metilidentrisfenol, éteres de diglicidilo de naftalenodiol, y mezclas de los mismos.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende de 20 a 80% en peso del al menos un éster de cianato di- o polifuncional (a).
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende de 20 a 79% en peso de la al menos una resina epoxi di- o polifuncional (b).
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende de 0,1 a 10% en peso del catalizador (c).
- 35 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende menos que 20% en peso, en base al peso total de la mezcla líquida, de un disolvente.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende menos que 10% en peso, en base al peso total de la mezcla líquida, de un disolvente.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) está exenta de disolventes.
- 40 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la estructura de fibras proporcionada en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de boro, fibras de cerámica, fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras naturales, y mezclas de las mismas.
- 45 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la estructura de fibras proporcionada en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en hebras, hilos, fibras para hilar, telas unidireccionales, telas 0/90°, telas tejidas, telas híbridas, telas multiaxiales, alfombras de hebras cortadas, tejidos, trenzas, y combinaciones de los mismos.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la mezcla líquida obtenida en la etapa (i) comprende uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en agentes de liberación de moldes, cargas, diluyentes reactivos, y combinaciones de los mismos.
- 50 15. Una pieza reforzada con fibras obtenible por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. La pieza reforzada con fibras de la reivindicación 15, que se selecciona del grupo que consiste en paneles reforzados con fibras, geometrías complejas, piezas con partes de simetría rotacional, perfiles masivos y huecos, y piezas estructuradas de manera intercalada.