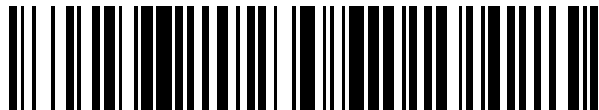


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 879**

51 Int. Cl.:

**B29B 15/12** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014** E 14163589 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** EP 2851182

54 Título: **Sistema monocomponente, productos que van a fabricarse a partir del mismo y procedimiento para la fabricación de productos semiacabados y piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras con el sistema monocomponente**

30 Prioridad:

**20.09.2013 PL 40540513**

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

**04.04.2018**

73 Titular/es:

**NEW ERA MATERIALS SP. Z O.O. (50.0%)**

**Ul. Pocztowa 19/5**

**70-361 Szczecin, PL y**

**LEICHTBAU-ZENTRUM SACHSEN GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PILAWKA, RYSZARD;**

**JARKOWSKI, MACIEJ;**

**HUFENBACH, WERNER;**

**LEPPER, MARTIN;**

**RENNER, OLE;**

**CZULAK, ANDRZEJ y**

**GELLER, SIRKO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 661 879 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

Sistema monocomponente, productos que van a fabricarse a partir del mismo y procedimiento para la fabricación de productos semiacabados y piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras con el sistema monocomponente

La invención se refiere a un sistema monocomponente y procedimiento para la fabricación de productos semiacabados (*prepegs*, productos preimpregnados) y piezas constructivas con el sistema monocomponente.

Los productos preimpregnados son productos semiacabados para el procesamiento hasta formar diversas piezas constructivas espaciales que se emplean en diferentes sectores de la industria, como por ejemplo en la aeronáutica.

Los productos preimpregnados duroplásticos convencionales se componen de fibras sin fin y una matriz de plástico duroplástico no curado y se emplean principalmente en la construcción ligera. Las fibras sin fin forman una capa de armadura y se introducen en el producto preimpregnado en forma de tejidos, mallas o fibras dispuestas unidireccionalmente. A este respecto se utilizan por ejemplo fibras de vidrio, de carbono, de basalto o de aramida. Gracias a su deformabilidad plástica marcada los productos preimpregnados se almacenan y se entregan en forma de plancha o de bandas (en rollos). Para impedir una reacción prematura de la resina con el endurecedor los productos preimpregnados deben alojarse refrigerados de manera desventajosa. Solamente de este modo puede posibilitarse un almacenamiento durante periodos de tiempo más largos. Ya a temperatura ambiente se produce desventajosamente un endurecimiento prematuro de los productos preimpregnados, por lo que se dificulta o se hace imposible una conformación.

Como matriz de plástico duroplástico no curado, con la cual están impregnadas las fibras sin fin se emplea en la mayoría de los casos una composición de resina epoxídica, que se compone de una resina, un endurecedor y opcionalmente un acelerador. Esta matriz envuelve e impregna (impregnación) la capa de armadura.

Para la fabricación de las piezas constructivas espaciales los productos preimpregnados convencionales se llevan primeramente a la forma deseada y a continuación se endurecen a una temperatura determinada. En este caso se produce una reticulación de la matriz de plástico duroplástico y con ello el endurecimiento y refuerzo del producto preimpregnado.

El documento US 2006/035088 A da a conocer por ejemplo una composición para la impregnación previa de una capa de armadura, en la que se mezclan cantidades de resinas, compuestos de amina que contienen sulfuro, compuestos de urea y cianodiamida fijadas de manera exacta como endurecedor latente en un orden fijado. Con esta composición se impregnan previamente las fibras de carbono que se presentan como tejidos o bandas de fibras. Bajo presión elevada y temperatura elevada pueden fabricarse finalmente productos finales de las mismas.

El documento CN 1027 02683 A da a conocer una composición de una resina epoxídica y colofonia para la fabricación de productos preimpregnados. Una capa de armadura se impregna con la composición mencionada se procesa en prensas por medio de efecto de presión o mediante calentamiento en autoclaves y enfriamiento posterior para dar lugar a un producto preimpregnado. Los productos preimpregnados de esta manera preimpregnados pueden almacenarse por ejemplo durante un mes a temperatura ambiente. Tras la conformación los productos preimpregnados pueden endurecerse mediante calentamiento a 125 °C, convirtiéndose la colofonia en agente reticulante. En este caso es desventajoso el tiempo de almacenamiento relativamente escaso de solamente un mes.

El documento JP H0820708 A da a conocer un procedimiento para la fabricación de productos preimpregnados, que se impregnan previamente con una composición de una resina epoxídica líquida y un aminado microencapsulado como agente reticulante. El endurecimiento de los productos preimpregnados se realiza a temperaturas por encima de 80°C mediante la liberación del reticulante. También en el documento US 4,459,398 A se emplea una resina líquida.

El documento JP H11171980 A da a conocer una composición de una resina epoxídica, un reticulante, seleccionado a partir de poliamina, polifenol o anhídrido de ácido y un compuesto orgánico que contiene fósforo y boro, que está formulado como solución. Con ello los productos preimpregnados impregnados pueden conformarse adecuadamente y son de almacenamiento más estable a temperatura ambiente.

El documento US 2002/090754 A1 da a conocer una pieza constructiva compuesta y un método de compuestos Z para sustratos de paso fino, así como un polímero que es preferiblemente una resina epoxídica, que se compone de bisfenol a partir de epiclorhidrina y bisfenol A. Como endurecedor se emplean por ejemplo imidazol y derivados de imidazol.

El documento EP 0 397 976 A2 da a conocer un procedimiento para la fabricación continua de materiales compuestos, en particular placas de circuitos impresos a base de laminados de resina epoxídica en una prensa de doble banda. Los productos preimpregnados están impregnados con aglutinantes, que se componen de una resina epoxídica, una novolaca basada en bisfenol y un imidazol.

- 5 El objetivo de la invención es indicar un sistema monocomponente y un procedimiento para la fabricación de piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras o productos semiacabados fabricados con este sistema monocomponente, así como piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras fabricadas con el mismo. En este caso los productos semiacabados deben poder almacenarse a temperatura ambiente durante mucho tiempo sin que se endurezcan prematuramente y por ello pierdan elasticidad de manera evidente.
- Según la invención el objetivo se resuelve mediante una pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según la reivindicación 1 y sistema monocomponente según la reivindicación 13 independiente.
- 10 Según la invención los sistemas monocomponente (sistemas 1K) designan composiciones que contienen todos los constituyentes relevantes para una reacción de endurecimiento en solamente un componente. Esto puede también denominarse compuesto. En este caso, los constituyentes son un monómero y un endurecedor latente. Por monómero han de entenderse compuestos reactivos que, con el endurecedor latente en determinadas condiciones, como por ejemplo temperatura elevada, inician una reacción química, también llamada reacción de endurecimiento.
- 15 En este caso se forma un polímero reticulado.
- Ventajosamente en los sistemas monocomponente se omite una mezcla complicada, eventualmente propensa a errores de constituyentes individuales para desencadenar una reacción de endurecimiento.
- 20 La resina epoxídica es el monómero en el sistema monocomponente, que comprende compuestos oligómeros con grupos epoxi. Los oligómeros son compuestos que están contruidos a partir de varios componentes estructuralmente iguales o similares. Las resinas epoxídicas forman polímeros reticulados, los denominados plásticos duroplásticos. Ventajosamente los plásticos duroplásticos poseen una solidez elevada y resistencia química, una baja sensibilidad a la humedad, así como una permeabilidad al vapor de agua reducida.
- 25 Según la invención la amina secundaria designa una amina que está sustituida dos veces.
- Según la invención la amina secundaria es un complejo de la fórmula general  $MeL_4X_2$ , representado L un ligando y X para un anión. El catión de metal (Me) está seleccionado a partir de cobre, cobalto, níquel o zinc. Preferiblemente el catión de metal se presenta como catión de metal (Me(II)) bivalente. El ligando L es un imidazol o un derivado de imidazol y el anión X seleccionado a partir de fluoruro, cloruro, bromuro yoduro y/o nitrato. Según la invención derivado de imidazol designa todos los compuestos que tienen la misma estructura básica que el imidazol y su estructura puede derivarse por lo tanto de la estructura básica de imidazol.
- 30
- 35 Ventajosamente de este modo se crea un sistema monocomponente sólido a temperatura ambiente de manera que puede procesarse de manera muy adecuada en forma de polvo. La temperatura de fusión está situada en este caso por debajo de la temperatura de reticulación.
- 40 Preferiblemente la resina epoxídica está basada en bisfenol A. Preferiblemente la resina epoxídica se compone de productos de reacción a partir de la reacción de bisfenol A con epiclorhidrina. En la reacción de bisfenol A con epiclorhidrina según la relación molar de ambos reactivos, pueden formarse bisfenol-A diglicidil éter (llamado también BADGE o DGEBA) o/y resinas epoxídicas de oligómeros. Las resinas epoxídicas de oligómeros con más de dos grupos bisfenol A en la molécula son sustancias sólidas a temperatura ambiente. Preferiblemente la sustancia sólida se presenta de manera particular. Particular designa según la invención tamaños de partícula  $\leq 130 \mu m$ .
- 45
- Preferiblemente la resina epoxídica habitual en el mercado presenta un valor epoxi de 0,05 a 0,56 mol/100 g, de manera especialmente preferible de 0,05 a 0,28 mol/100g. El valor epoxi indica cuántos grupos epoxi están contenidos en 100 g de resina epoxídica.
- 50
- Preferiblemente la resina epoxídica empleada para la fabricación de la pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según la reivindicación 1 presenta una temperatura de fusión en el intervalo de 50 a 130 °C. La temperatura de fusión describe según la invención la temperatura a la que la resina epoxídica sólida a temperatura ambiente se fluidifica.
- 55
- Preferiblemente el sistema monocomponente contiene de 86 a 99 % en peso de la resina epoxídica, medido con respecto a la masa total del sistema monocomponente, además preferiblemente 90 % a 98 % y de manera especialmente preferible 92 % a 98 %
- 60
- Preferiblemente el sistema monocomponente contiene de 1 a 14 % en peso, del imidazol o derivado de imidazol, medido con respecto a la masa total del sistema monocomponente además preferiblemente 2 a 10 % en peso y de manera especialmente preferible 2 a 8 % en peso.
- 65
- En principio pueden utilizarse todos los derivados de imidazol. Preferiblemente el derivado de imidazol es un imidazol con un sustituyente alquilo en al menos una de las posiciones 2, 4 o 5 de la molécula de imidazol. Preferiblemente los sustituyentes alquilo están seleccionados a partir de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y/o terc-butilo.

Preferiblemente los derivados de imidazol están seleccionados a partir de 2-metilimidazol (2-MI), 4-metilimidazol (4-MI), 2-etilimidazol (2-EI), 2-etil-4-metilimidazol (2-E-4-MI) y 2-isopropilimidazol. Preferiblemente los derivados de imidazol a temperatura ambiente son sólidos. Preferiblemente el sistema monocomponente presenta una temperatura de reticulación de más de 100 °C. La temperatura de reticulación es la temperatura, en la que se desencadena la reacción de endurecimiento entre monómero y endurecedor latente.

La pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras o producto semiacabado de acuerdo con la invención tiene como material de matriz el sistema monocomponente de acuerdo con la invención anteriormente descrito. Como fibras de refuerzo se consideran todas las fibras conocidas, en particular fibras de carbono, de vidrio, de aramida, naturales, de basalto y fibras híbridas. Las fibras de refuerzo son en este caso preferiblemente productos textiles semiacabados como mallas o tejidos. Ventajosamente una pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la invención en comparación con piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras convencionales puede fabricarse de manera sencilla con las mismas propiedades ópticas y mecánicas muy adecuadas. De manera especialmente ventajosa los productos semiacabados fabricados del sistema monocomponente de acuerdo con la invención son estables durante mucho tiempo sin enfriamiento dado que la matriz de material se presenta en forma sólida a temperatura ambiente. Otra ventaja consiste en que los productos semiacabados pueden conformarse mediante calentamiento. De este modo los productos semiacabados pueden estar realizados planos de manera favorable para el transporte y calentarse en una etapa de conformación posterior a su temperatura de reblandecimiento y moldearse a una forma espacial deseada. En el marco de estas etapas de conformación existe también la posibilidad de introducir elementos de inserción (por ejemplo elementos de inserción metálicos) en los productos semiacabados. Si es necesario también son posibles varias conformaciones consecutivas.

Estas conformaciones son posibles, dado que la temperatura de fusión (el término temperatura de fusión se refiere al sistema monocomponente y el término temperatura de reblandecimiento a productos semiacabados elaborados a partir del mismo) se sitúa por debajo de la temperatura de reticulación, por lo cual el sistema monocomponente ha de fluidificarse como material de matriz sin reticularse en este caso.

El uso de acuerdo con la invención del sistema monocomponente anteriormente descrito como material de matriz para una pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras posibilita de manera ventajosa un manejo muy sencillo en la fabricación asociado a excelentes propiedades de piezas constructivas. Pueden utilizarse en este caso todos los procedimientos de fabricación concebibles. Por ejemplo el sistema monocomponente es excelentemente adecuado también para la fabricación de productos semiacabados impregnados, dado que puede fundirse para la Impregnación, aunque se reticula solo a una temperatura claramente más alta. También el sistema monocomponente es adecuado para todos los tipos de fibras, en particular las anteriormente citadas.

El procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 9 para la fabricación de productos semiacabados impregnados y piezas constructivas para la fabricación de piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras emplea el sistema monocomponente anteriormente descrito. En principio en una etapa a) el sistema monocomponente pulverulento se aplica a un producto de refuerzo textil; en una etapa b) el sistema monocomponente se funde mediante aumento de temperatura; y en una etapa c) el producto semiacabado impregnado se extrae tras enfriamiento así como a continuación en una etapa d) se conforma o en una etapa e) la pieza constructiva impregnada y reticulada se extrae.

La aplicación del sistema monocomponente pulverulento se realiza en este caso por ejemplo mediante una pistola pulverizadora o una criba de vaivén. En este caso el sistema monocomponente puede aplicarse por toda la superficie sobre la estructura de refuerzo o también de manera limitada solo localmente. Mediante la aplicación local se simplifica la aplicación del sistema monocomponente pulverulento. Tras la fusión del polvo este se distribuye de manera plana por el producto de refuerzo. Igualmente es posible introducir el sistema monocomponente pulverulento en un molde e insertar a continuación el producto de refuerzo en este molde. Producto de refuerzo significa en este caso un producto a partir de fibras de refuerzo, que puede ser monocapa o multicapa, o también puede presentar una forma compleja.

Como fibras, tal como ya se ha mencionado, se consideran todas las fibras conocidas para la fabricación de piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras, como fibras de carbono, de vidrio, de aramida, naturales, de basalto y fibras híbridas. También es posible una combinación de diferentes productos semiacabados textiles.

También el procedimiento anteriormente mencionado puede realizarse en varias repeticiones consecutivamente para fabricar de este modo estructuras más complejas.

La alimentación de calor para la fusión del sistema monocomponente en la etapa b) puede realizarse tanto en un molde como fuera de un molde con transferencia siguiente a este. A este respecto son posibles todos los procedimientos habituales para la introducción de calor, en particular templado eléctrico o inductivo del molde, así como templado por medio de medios (agua, aceite). Igualmente la introducción de calor puede realizarse fuera de la herramienta mediante radiación de infrarrojos u otros procedimientos para la transmisión de calor. La alimentación

de calor necesaria para la conformación de los productos semiacabados en la etapa d) puede tener lugar de manera limitada tanto hacia todo el producto semiacabado como a la zona de conformación. Para la reticulación final de los productos semiacabados conformados es necesario un aumento de la temperatura hasta la temperatura de reticulación. Esto puede realizarse tanto en la herramienta de conformación como conectarse posteriormente también al proceso de conformación, por ejemplo en un horno de recocido.

Para la consolidación de las piezas constructivas impregnadas con el sistema monocomponente pueden utilizarse diferentes procedimientos, por ejemplo procedimientos unilaterales como el procedimiento de autoclave, el de diafragma o el procedimiento VARI (infusión de resina al vacío). Como procedimiento bilateral puede utilizarse el procedimiento de prensado. También puede aplicarse en este caso asistencia de vacío.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de productos semiacabados se realiza la ejecución de procedimiento se realiza de manera continua. Para ello el producto de refuerzo antes de la ejecución de la etapa a) sobre una cinta transportadora o una calandria se alimenta a la aplicación del sistema monocomponente pulverulento. Das aplicación del sistema monocomponente pulverulento sobre el producto de refuerzo se realiza entonces sobre la cinta transportadora o la calandria, al igual que el calentamiento. De manera especialmente preferible se utilizan en este caso posibilidades sin contacto para la introducción de calor, como por ejemplo mediante radiación de infrarrojos. Ventajosamente de este modo pueden fabricarse con alta eficacia en un procedimiento automatizado continuo los productos semiacabados duroplásticos.

De manera especialmente preferible para la Impregnación se aplica adicionalmente presión mediante prensas de doble banda o calandrias.

Los productos semiacabados pueden conformarse también ventajosamente otra vez tras la impregnación al calentarse a una temperatura por encima de la temperatura de fusión, aunque por debajo de la temperatura de reticulación. Ventajosamente los productos semiacabados pueden alojarse y transportarse de este modo en forma plana y a continuación llevarse a una forma que facilita la inserción en un molde 3D. En una forma de realización especialmente preferida la conformación y la consolidación concluyente se realizan en una etapa de procedimiento común.

Se entiende que los productos semiacabados mediante pueden consolidarse mediante calentamiento a una temperatura por encima de la temperatura de reticulación.

Naturalmente mediante el sistema monocomponente pueden fabricarse piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras duroplásticas sin la etapa intermedia del producto semiacabado al consolidarse directamente la pieza constructiva tras la aplicación del sistema monocomponente pulverulento.

El procedimiento de fabricación de productos preimpregnados e impregnados con el sistema monocomponente, que presenta una capa de fibras de refuerzo impregnada con el compuesto se caracteriza por que la capa de refuerzo se reviste con el compuesto a partir de resinas epoxídicas reactivas y a continuación la capa preparada de esta manera se aloja entre dos capas de un antiadherente continuo. A continuación la capa de refuerzo se impregna con el sistema monocomponente a temperatura elevada y a presión fija.

Preferiblemente la capa de fibras de refuerzo se impregna con el sistema monocomponente con un contenido de 90 a 98 de porcentaje en peso de resina epoxídica sólida que está mezclada con el endurecedor latente en forma de aminas modificadas en una cantidad de 2 a 10 de porcentaje en peso por cada 100 de porcentaje en peso del sistema monocomponente.

Además preferiblemente las capas de separación continuas pueden fabricarse a partir de sustancias no impregnables y no adhesivas. Por ejemplo pueden utilizarse en este caso láminas.

En una configuración del procedimiento la capa de refuerzo se reviste con una capa del sistema monocomponente con una densidad de 150 a 170 g/m<sup>2</sup>.

En otra forma de realización además preferida del procedimiento la capa de refuerzo revestida se impregna con una capa del sistema monocomponente a la temperatura de 70 a 170 °C y en el periodo de tiempo de 5 a 15 minutos.

Además preferiblemente la capa de refuerzo revestida con una capa del sistema monocomponente y alojada entre dos capas de separación continuas se impregna a la temperatura de 70 a 150 °C y en el periodo de tiempo de 5 a 15 minutos y bajo acción de presión de 2 a 5 bar.

Preferiblemente la presión para la impregnación se aplica mediante una prensa.

En una configuración alternativa del procedimiento la capa de refuerzo revestida se impregna con una capa del sistema monocomponente y alojada entre dos capas de separación continuas bajo presión que se genera en las calandrias calentadas a una temperatura de 90 a 120 °C.

5 La esencia de la invención con respecto a la fabricación de productos preimpregnados con el sistema monocomponente, llamados *prepegs* o productos semiacabados, se basa en que una capa de fibras de refuerzo se reviste con resinas epoxídicas reactivas, a continuación la capa de refuerzo con resina EP se aloja entre dos capas de separación continuas y la capa de refuerzo se impregna con el compuesto a partir de resinas EP reactivas a temperatura elevada y presión determinada.

10 Una propiedad esencial del procedimiento según invención es también que la capa de fibras de refuerzo se impregna con un sistema monocomponente con un contenido de 90 a 98 de porcentaje en peso de resina epoxídica aromática sólida que se mezcla con un endurecedor latente en forma de aminas modificadas en una cantidad de 2 a 10 de porcentaje en peso por cada 100 de porcentaje en peso del sistema monocomponente.

Una propiedad de importancia adicional del procedimiento según invención se basa en que las capas de separación continuas utilizadas preferiblemente se fabrican de una sustancia no impregnable y no adhesiva. Ejemplos

15 Una propiedad de importancia adicional del procedimiento según invención es el hecho de que la capa de refuerzo se reviste uniformemente con una capa del sistema monocomponente a partir de resinas epoxídicas reactivas de 150 a 170 g/m<sup>2</sup>.

20 Una propiedad de importancia adicional del procedimiento según invención se basa en que la capa de refuerzo revestida con el sistema monocomponente y alojada entre dos capas de separación continuas se impregna a temperaturas de 70 a 170°C y en el periodo de tiempo de 5 a 15 minutos.

25 A las propiedades esenciales del procedimiento según invención pertenece también el hecho de que la capa de refuerzo revestida con el sistema monocomponente y alojada entre dos capas de separación continuas se impregna a temperaturas de 70 a 150°C y en el periodo de tiempo de 5 a 15 minutos y bajo acción de presión de 2 a 5 bar.

30 Según una de las variantes del procedimiento según invención la capa de refuerzo revestida con el sistema monocomponente y alojada entre dos capas de separación continuas se impregna bajo acción de presión en una prensa.

Según otra variante del procedimiento según invención la capa de refuerzo revestida con el sistema monocomponente y alojada entre dos capas de separación continuas se impregna bajo acción de presión (prensado), que se genera con calandrias calentadas a 90 a 120°C.

35 La aplicación de la solución técnica según invención conlleva numerosas propiedades técnicas y a la vez nuevas y sorprendentemente de calidad más elevada, de las cuales la más importante se basa en que el sistema monocomponente según la invención, en él los tipos de resina utilizados y los endurecedores latentes, provoca que el proceso de reticulación en el sistema monocomponente se inicia solamente a temperaturas más elevadas, es decir por encima de 100°C. La propiedad mencionada del sistema monocomponente de acuerdo con la invención  
40 provoca igualmente que tanto el sistema monocomponente como los productos preimpregnados, que se fabrican utilizando el sistema monocomponente, pueden almacenarse no necesariamente a bajas temperaturas sino a temperaturas ambiente y durante un tiempo mucho mayor, incluso más de 12 meses. En el tiempo de almacenamiento los productos preimpregnados fabricados obtienen la plasticidad y deformabilidad necesarias para la fabricación de productos en formas discretionales, ya que también tras un almacenamiento de 12 meses a  
45 temperatura ambiente el avance de la reticulación no sobrepasa el 5%.

50 El sistema monocomponente de acuerdo con la invención que se utiliza en la fabricación de productos preimpregnados, permite la elaboración de productos con propiedades de resistencia elevada a costes de material esencialmente más bajos. La bajada de los costes asciende a aproximadamente 40%.

El procedimiento para la fabricación de productos preimpregnados según soluciones técnicas de acuerdo con la invención excluye también la utilización de dispersantes y disolventes, lo que se refleja igualmente en la bajada de los costes anteriormente citada.

55 Además es inventivo un procedimiento para la unión de productos semiacabados de acuerdo con la invención. En este procedimiento en una primera etapa a) se ponen en contacto las zonas que van a unirse. El contacto debería ser en este caso al menos parcialmente plano.

60 A continuación en una etapa b) se introducen presión y temperatura en la zona de unión. A continuación la zona de unión se enfría en una etapa c).

65 De este modo la zona de unión se une por material. En un calentamiento a través de temperatura de fusión, pero por debajo de la temperatura de reticulación la unión puede separarse de nuevo mediante un nuevo calentamiento. Esto puede ser ventajoso para la unión de varias piezas constructivas individuales en zonas de unión que se cruzan, dado que en la zona de unión mediante un nuevo calentamiento puede unirse un producto semiacabado adicional. De este modo pueden fabricarse estructuras complejas mediante un desarrollo de procedimiento sencillo.

Preferiblemente los esqueletos de refuerzo de los productos semiacabados se unen además mecánicamente en la zona de unión. Esto puede realizarse por ejemplo en arrastre de forma o en arrastre de fuerza, por ejemplo mediante conformación, costura o unión emperrada.

- 5 Naturalmente existe también la posibilidad de calentar en la etapa b) a una temperatura por encima de la temperatura de reticulación, por lo cual se consolida la zona de unión.

En el sistema monocomponente de acuerdo con la invención 1K según la reivindicación independiente 13 la resina epoxídica presenta una temperatura de reblandecimiento en el intervalo de 50 a 130 °C.

- 10 Mediante las representaciones y ejemplos de realización expuestas la invención va a explicarse con más detalle sin que esté limitada a estos. En este caso muestran:

- 15 la figura 1 la estructura a modo de capas de un producto preimpregnado de acuerdo con la invención, la figura 2 el producto preimpregnado según la figura 1 tras la impregnación.

a) Fabricación de una resina epoxídica monocomponente

- 20 Ejemplo 1 – Ejemplo de referencia:

Para la fabricación de un sistema monocomponente se mezclan 98-% en peso de resina epoxídica BPA con un valor epoxi de 0,26 mol/100g y una temperatura de reblandecimiento de 55°C con 2 % en peso de 2-metiloimidazol a temperatura ambiente en un mezclador de doble cono durante 20 min.

- 25 Una cantidad del sistema monocomponente se preparó mezclando 98 de porcentaje en peso de resina epoxídica BPA (E2) con un valor epoxi de 0,26 mol/100g y una temperatura de reblandecimiento de 55°C con 2 de porcentaje en peso de 2-metiloimidazol (2MI) a temperatura ambiente durante 20 minutos en un mezclador de doble cono. La mezcla preparada se registró en un examen DSC, averiguándose la entalpía del proceso de reticulación que asciende a aproximadamente 180 J/g y de la temperatura de reticulación máxima, que asciende a aproximadamente 85°C.

- 30 Ejemplo 2

- 35 Una cantidad del sistema monocomponente según la invención se preparó al 92 de porcentaje en peso de resina epoxídica BPA (E1) con un valor epoxi de 0,20 mol/100g y una temperatura de reblandecimiento de 63°C con 8 de porcentaje en peso de endurecedor latente a base de 2-metilimidazol con una fórmula general  $(Cu(2MI)_4Cl_2)$  a una temperatura de 80°C durante 10 minutos se mezclaron con un agitador de anclas en cruz. El sistema monocomponente fabricado se moldeó en forma de banda, se enfrió hasta 25°C y se trituró en un molino de cuchillas.

- 40 La mezcla preparada se registró en un examen DSC, averiguándose la entalpía del proceso de reticulación que asciende a aproximadamente 260 J/g y de la temperatura de reticulación máxima, que asciende a aproximadamente 150°C.

- 45 b) Fabricación de un producto preimpregnado

Ejemplo 1

- 50 Según el primer ejemplo para la realización del procedimiento para la fabricación de productos preimpregnados con el sistema monocomponente, llamados productos preimpregnados, en la primera etapa del procedimiento la capa de refuerzo 2 se prepara en cuanto a sus dimensiones que representa un tejido de fibras de carbono con un peso de 410 g/m<sup>2</sup>.

- 55 La superficie superior de la capa de refuerzo 2 se reviste con un sistema monocomponente pulverizado, en este caso el sistema monocomponente pulverizado como capa 3 se aplica con una densidad uniforme de 170 g/m<sup>2</sup>.

- 60 Las capas del refuerzo y del sistema monocomponente preparadas de este modo se alojan en una prensa sobre una capa de separación continua de sustancia no impregnable y no adhesiva, de manera más favorable en forma de una hoja de papel de silicona 1, después la capa superior se coloca encima en forma de una segunda hoja de papel de silicona 4.

- La disposición que se ha descrito previamente de las capas individuales de producto preimpregnado se representa gráficamente en la figura 1, en la que puede verse el producto preimpregnado en una sección transversal, discurriendo el plano en perpendicular a todas las capas.

- 65

La pila preparada de esta manera se aloja en una prensa con placas calentadas y se calienta hasta 80 °C. En esta temperatura se mantiene caliente durante 10 minutos y en este caso se ejerce simultáneamente una presión de 2 bar sobre la pila.

5 Tras finalizar la fase de calor y de presión el producto preimpregnado se enfría de manera independiente. La disposición de las capas individuales tras el enfriamiento se representa en la figura 2 en una sección transversal.

10 Tal como se representa en la figura 2 y puede seguirse a partir del dibujo, la capa de sistema monocomponente- 3 de la figura 1 con el mantenimiento de calor y acción de presión sobre el producto preimpregnado se transforma de un estado sólido a un estado semilíquido y penetra e impregna la capa de refuerzo 2. En este caso en ambos lados del sistema monocomponente se forman las capas de protección externas 3a y 3b, que pueden verse en la figura 2.

15 El material para productos preimpregnados generado de esta manera posee propiedades como se representan en la tabla 1.

Tabla 1

| Tiempo de almacenamiento | de | Entalpia de reticulación | de | Variación de la capacidad de reactividad (Diferencia de entalpía) | Temperatura máxima de reticulación |
|--------------------------|----|--------------------------|----|---|------------------------------------|
| [Mes]                    |    | [J/g]                    |    | [%]   | [°C]                               |
| 0                        |    | 120,6                    |    | -   | 88                                 |
| 1                        |    | 118,3                    |    | 1,9   | 90                                 |
| 2                        |    | 117,8                    |    | 2,3   | 91                                 |
| 3                        |    | 117,2                    |    | 2,8   | 91                                 |
| 6                        |    | 114,9                    |    | 4,7   | 93                                 |

Ejemplo 2

20 Según el segundo ejemplo para la realización del procedimiento para la fabricación de productos preimpregnados en la primera etapa de este ejemplo se prepara una capa de refuerzo que representa una banda de tejido de fibras de basalto con un peso de 210g/m<sup>2</sup>.

25 La superficie superior de la capa de refuerzo se reviste con un sistema monocomponente pulverizado, en este caso el sistema monocomponente pulverizado se aplica como capa con una densidad uniforme de 140g/m<sup>2</sup>.

30 Las capas del refuerzo y del sistema monocomponente preparadas de este modo se alojan entre dos capas en forma de banda de papel de silicona, después la pila se introduce en una calandria calentada a 90°C, ascendiendo la velocidad de transporte de las bandas en la calandria a 0,5 m/minuto.

35 El producto preimpregnado en forma de banda fabricado se enfría de forma autónoma y a continuación se bobina en rollos.

Las propiedades examinadas durante 12 meses del tiempo de almacenamiento del producto preimpregnado que se fabricó según el segundo ejemplo para el procedimiento según invención están representadas en la tabla 2.

Tabla 2

| Tiempo de almacenamiento | de | Entalpia de reticulación | de | Variación de la capacidad de reactividad (Diferencia de entalpía) | Temperatura máxima de reticulación |
|--------------------------|----|--------------------------|----|---|------------------------------------|
| [Mes]                    |    | [J/g]                    |    | [%]   | [°C]                               |
| 0                        |    | 200,2                    |    | -   | 162                                |
| 1                        |    | 199,3                    |    | 0,5   | 162                                |
| 2                        |    | 198,7                    |    | 0,7   | 163                                |
| 3                        |    | 198,1                    |    | 1,0   | 163                                |
| 6                        |    | 197,3                    |    | 1,4   | 164                                |
| 12                       |    | 192,8                    |    | 4,0   | 167                                |

Ejemplo 3:

40 El siguiente ejemplo de realización describe la fabricación de una cubeta a partir de un material preimpregnado.

45 El material preimpregnado se compone de tejido de fibras de vidrio con ligamento de tafetán. El grosor de capa asciende a aproximadamente 0,35 mm. Se colocan seis estratos el uno sobre el otro en una herramienta y se precaldentan en un horno en un campo de calentamiento por infrarrojos a una temperatura de aproximadamente 110 °C y un tiempo de mantenimiento de 30 s. A continuación la pila de estratos se inserta en un molde templado a 120 °C, se conforma mediante cierre del molde y se consolida en una presión de 40 bar durante un periodo de tiempo de 10 min.



Tras el enfriamiento la cubeta consolidada ahora se extrae de la herramienta y dado el caso los bordes se procesan posteriormente.

Ejemplo 4:

5 El siguiente ejemplo de realización describe la fabricación de la cubeta del ejemplo 3 mediante el empleo de tejido de fibras de carbono y el sistema monocomponente de acuerdo con la invención. El punto de partida es tejido de fibra de carbón en sarga (2/2) con un grosor de estrato de 0,56 mm y un peso por unidad de superficie de 400 g/m<sup>2</sup>.  
10 Los recortes individuales para los estratos de fibra tienen un tamaño de 320 x 210 mm. Primeramente en un estrato del tejido se aplica una cantidad de aproximadamente 15 g de sistema monocomponente pulverulento y se distribuye con una espátula. Después sobre este estrato se coloca un estrato adicional y de nuevo se distribuye 15g de sistema monocomponente sobre este. Esto se repite hasta que se colocan cuatro estratos los unos sobre los otros, estando introducidos entre los estratos en cada caso 15 g del sistema monocomponente.

15 En el lado superior del último estrato (cuarto) Lage se distribuyen igualmente con espátula 25g del sistema monocomponente. Antes de la inserción de la pila en la herramienta se distribuyen de manera plana en la herramienta igualmente 25g de sistema monocomponente, sobre el que se coloca la pila después. A continuación la herramienta temperada a 120 °C se cierra. El endurecimiento se realiza a una presión de 40 bar durante un periodo de tiempo de 10 min. Tras el enfriamiento la pieza de trabajo se extrae y dado el caso se procesa posteriormente.

20 Lista de números de referencia

- 1 papel de silicona
- 2 capa de refuerzo/ producto de refuerzo
- 25 3 sistema monocomponente
- 3a capa de protección externa del sistema monocomponente
- 3b capa de protección externa del sistema monocomponente
- 4 papel de silicona

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras que presenta un sistema monocomponente como material de matriz, estando compuesto el sistema monocomponente de una resina epoxídica y una amina secundaria como endurecedor, y siendo la amina secundaria un complejo de la fórmula general  $MeL_4X_2$ , siendo Me un catión de metal bivalente, seleccionado a partir de cobre, cobalto, níquel y zinc, L un ligando, seleccionado a partir de imidazol y un derivado de imidazol y X un anión, seleccionado a partir de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro y nitrato.
- 10 2. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según la reivindicación 1, caracterizada por que la resina epoxídica está basada en bisfenol A y/o presenta un valor epoxi de 0,05 a 0,28 mol/100 g.
3. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la resina epoxídica presenta una temperatura de reblandecimiento en el intervalo de de 50 a 130 °C.
- 15 4. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el sistema monocomponente contiene de 86 a 99 % en peso de la resina epoxídica, medido con respecto a la masa total del sistema monocomponente.
- 20 5. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el derivado de imidazol es un imidazol con un sustituyente alquilo en al menos una de las posiciones 2, 4 o 5 de la molécula de imidazol.
- 25 6. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el sistema monocomponente contiene hasta de 1 a 14 % en peso del imidazol o derivado de imidazol, medido con respecto a la masa total del sistema monocomponente.
- 30 7. Pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el sistema monocomponente presenta una temperatura de reticulación de más de 100 °C.
- 35 8. Uso de un sistema monocomponente como en una de las reivindicaciones 1 a 7 definido como material de matriz para una pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras.
9. Procedimiento para la fabricación de productos semiacabados impregnados para la fabricación de piezas constructivas de compuesto reforzado con fibras mediante el uso de un sistema monocomponente como está definido en una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por las siguientes etapas de procedimiento:
- 40 a) aplicación del sistema monocomponente pulverulento sobre un producto de refuerzo textil;  
b) fusión del sistema monocomponente mediante aumento de temperatura hasta una temperatura por debajo de la temperatura de reticulación;  
c) enfriamiento del producto semiacabado impregnado.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la aplicación del sistema monocomponente pulverulento en la etapa a) se realiza mediante pulverización o cribado.
- 45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que la aplicación del sistema monocomponente se realiza en toda la superficie o localmente y se realiza o bien directamente sobre el producto de refuerzo o sobre el molde antes de la inserción del producto de refuerzo.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el producto de refuerzo se compone de varias capas y la aplicación del sistema monocomponente se realiza también entre las capas.
- 55 13. Sistema monocomponente que se compone de una resina epoxídica, que presenta una temperatura de reblandecimiento en el intervalo de 50 a 130 °C, y una amina secundaria como endurecedor, siendo la amina secundaria un complejo de la fórmula general  $MeL_4X_2$ , siendo Me un catión de metal bivalente, seleccionado a partir de cobre, cobalto, níquel y zinc, L un ligando, seleccionado a partir de imidazol y un derivado de imidazol y X un anión, seleccionado a partir de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro y nitrato.
- 60 14. Sistema monocomponente según la reivindicación 13, caracterizado por que la resina epoxídica está basada en bisfenol A y/o presenta un valor epoxi de 0,05 a 0,28 mol/100 g.
15. Sistema monocomponente según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que el sistema monocomponente contiene de 86 a 99 % en peso de la resina epoxídica, medido con respecto a la masa total del sistema monocomponente.

16. Sistema monocomponente según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el derivado de imidazol es un imidazol con un sustituyente alquilo en al menos una de las posiciones 2, 4 o 5 de la molécula de imidazol.
- 5 17. Sistema monocomponente según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que el sistema monocomponente contiene hasta de 1 a 14 % en peso de imidazol o derivado de imidazol, medido con respecto a la masa total del sistema monocomponente.
- 10 18. Sistema monocomponente según una de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado por que el sistema monocomponente presenta una temperatura de reticulación de más de 100 °C.
19. Uso de un sistema monocomponente según una de las reivindicaciones 13 a 18 como material de matriz para una pieza constructiva de compuesto reforzado con fibras.

15

