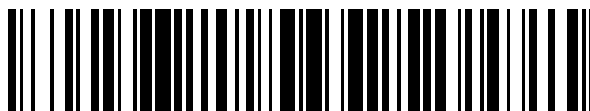


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 954**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015 PCT/EP2015/061311**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181054**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015 E 15724618 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3149065**

54 Título: **Composites de epoxi reprocesables termomecánicamente y procedimientos para su fabricación**

30 Prioridad:

26.05.2014 EP 14382184

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

24.09.2018

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CIDETEC (100.0%)
Parque Tecnológico de San Sebastián Paseo
Miramón, 196
20009 Donostia-San Sebastián, Gipuzkoa, ES**

72 Inventor/es:

**ODRIOZOLA, IBON;
RUIZ DE LUZURIAGA, ALAITZ;
REKONDO, ALAITZ;
MARTÍN, ROBERTO;
MARKAIDE, NEREA;
CABAÑERO, GERMÁN y
GRANDE, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 682 954 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

COMPOSITES DE EPOXI REPROCESABLES TERMOMECANICAMENTE Y PROCEDIMIENTOS PARA SU FABRICACIÓN

5

La presente invención se refiere al campo de resinas termoestables. En particular, la presente invención se refiere a composites termoestables de resina epoxi que son reprocesables termomecánicamente, a preimpregnados imperecederos útiles en la fabricación de tales composites y a procesos para su fabricación.

10

ESTADO DE LA TECNICA

15 Hoy en día, los beneficios de componentes y productos diseñados y fabricados en composites - en lugar de metales, como el aluminio y el acero - son bien conocidos en muchas industrias. Sus excelentes propiedades mecánicas a densidades de material muy bajas, así como su resistencia a la corrosión, entre otras propiedades, han creado una enorme demanda en edificios, infraestructuras, automoción, industria aeroespacial, energía eólica y otros sectores.

20 Los composites generalmente consisten en una fase de refuerzo, que comprende generalmente fibras continuas o discontinuas, y una fase matriz, en general, un termoestable o polímero termoplástico. El material de la matriz rodea y soporta el material de refuerzo manteniendo sus posiciones relativas. El refuerzo aporta propiedades mecánicas y físicas especiales para mejorar las propiedades de la matriz.

25 Los composites deben ser fabricados en su forma final. El material de la matriz puede ser introducido en el refuerzo antes o después de colocar el material de refuerzo en la cavidad del molde o sobre la superficie del molde. El material de la matriz funde, después de lo cual la forma de la pieza queda esencialmente fijada.

30 En el caso de los composites termoestables, la resina de la matriz cura o se endurece en una forma dada a través de una reacción química irreversible. Lo que significa que, una vez se forma el composite termoestable, ya no puede ser remodelado o cambiada su forma (es decir, no es reprocesable). Debido a esto, el reciclaje de composites termoestables es extremadamente difícil. Por lo general, la resina se separa por pirólisis para recuperar la fase de refuerzo. Este proceso consume tiempo y energía, y no es respetuoso con el medio ambiente.

35 En un intento de proporcionar composites reprocesables, Leibler et al., describen en US2013/0300020 un composite de resina epoxi termoendurecible que podría ser transformado, reparado o reciclado. Tal composite comprende, como fase matriz, una resina termoendurecible y un endurecedor, incluyendo un catalizador. El catalizador, que permanece en el compuesto después de su fabricación, es esencial para la reacción reversibilidad, proporcionando propiedades de reprocesabilidad al material. Los ejemplos describen el uso de un catalizador de sal de Zn.

40 A pesar de la contribución hecha por Leibler et al, podrían haber algunos inconvenientes debido al uso de un catalizador tipo metálico: (a) pérdida de actividad, (b) difícil preparación y manipulación de la muestra, (c) toxicidad, y (d) mayor coste.

45 Por un lado, se ha encontrado que, debido a reacciones de competencia, el catalizador sufre cambios químicos, y su actividad se hace más baja (desactivación del catalizador). El tiempo de vida total del catalizador es de crucial importancia para la economía de un proceso. La estabilidad química, térmica y mecánica de un catalizador determina su tiempo de vida en los reactores industriales. La estabilidad del catalizador está influenciada por numerosos factores, entre ellos la descomposición, el coque, y el envenenamiento. Por otra parte, los catalizadores deben ser regenerados o eventualmente sustituidos teniendo en cuenta las temperaturas utilizadas en el reprocesamiento de las resinas epoxi.

50 Por otro lado, estos tipos de catalizadores metálicos requieren altas temperaturas (140-180 °C) para ser disueltos en la mezcla precursora, ya que tienen que fundir, con el fin de estar bien mezclados y actuar de forma homogénea.

55 WO2009/035403 describe un composite reciclable en el que las fibras están incorporadas en una matriz de resina epoxi.

Por lo tanto, a pesar de los esfuerzos realizados, todavía existe la necesidad de nuevos composites reprocesables.

60

RESUMEN DE LA INVENCION

Los presentes inventores han desarrollado composites termoestables que pueden ser reconformados o reprocesados, si se desea, mediante la aplicación de condiciones adecuadas de temperatura o de presión sin la necesidad de un catalizador (véase el Ejemplo 12).

Además, los presentes inventores han encontrado que los composites termoestables de la invención pueden ser reparados mediante la aplicación de condiciones de temperatura / presión adecuados en el área dañada (véase el Ejemplo 15).

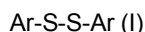
Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un composite termoestable termomecánicamente reprocesable que comprende:

- (i) una fase de refuerzo que comprende fibras, esta fase teniendo un porcentaje en volumen comprendido entre el 25 y el 70% con respecto al volumen total del composite, y
 (ii) una fase matriz que está en un porcentaje en volumen comprendido entre el 30 y el 75% con respecto al volumen total del composite,

siendo la suma de los volúmenes de las dos fases que forman el composite 100%, y

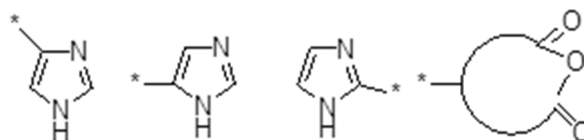
en el que la fase matriz comprende una resina epoxi curada en un porcentaje comprendido entre el 50-100% en peso con respecto al peso total de la fase matriz, y la resina epoxi curada siendo obtenible mediante:

- (A) mezclado de una resina funcionalizada con grupos epoxi, con una funcionalidad igual o superior a 2 con un agente de reticulación de fórmula (I)



donde

- Ar significa un sistema de anillos de 5 a 14 átomos de carbono, comprendiendo el sistema de 1-3 anillos, donde: los anillos son saturados, parcialmente insaturados, o aromáticos; a condición de que al menos un anillo es aromático, los anillos están aislados, fusionados parcialmente o totalmente,
 al menos uno de los átomos de carbono que forman el radical arilo está sustituido por un radical funcional-epóxido reactivo seleccionado del grupo que consiste en: -NHR₁₀, -NH-NHR₁₀, -CO-NH-NHR₁₀, -COOH, -SH, -OH, -CO-NHR₁₀, -NCN-NH-NHR₁₀,



- en el que el asterisco indica el átomo de carbono a través del cual el radical epóxido reactivo se une al sistema de anillos y los átomos de carbono restantes están opcionalmente sustituidos por uno o más radicales seleccionados independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₂₀)alquilo, -(C₅-C₁₄)arilo, -OR₂, -(CO)R₃, -O(CO)R₄, -(SO)R₅, -NH-CO-R₆, -COOR₇, -NR₈R₉, -NO₂, y halógeno;

- R₂ a R₁₀ son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste de: -H, (C₁-C₂₀) alquilo, y fenilo; y Ar está unido al átomo de -S- a través de un anillo aromático,

- y la relación molar entre los grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epoxi y los radicales funcionales epóxido reactivos del agente de reticulación de fórmula (I) está comprendida entre la estequiométrica y la de un exceso de dos veces del grupo funcional epóxido reactivo, y

(B) curado de la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C, siendo realizado este paso en ausencia de un catalizador.

- Los presentes inventores han encontrado que con el uso de una resina epoxi reticulada con un agente de fórmula (I), el composite resultante también muestra la capacidad de ser reprocesable, reciclable y reparable. Ventajosamente, no se requiere un catalizador para reprocesar el composite de resina epoxi. Por lo tanto, el composite de la presente invención supera las limitaciones mostradas por los composites de Leibler et al. mencionados anteriormente (véase

US2013/0300020), que se debían a la incorporación del catalizador (tales como toxicidad, tiempo de vida, la preparación de la muestra, manipulación, y coste).

5 Sorprendentemente, además de lo anterior, también se ha encontrado otra propiedad interesante de la resina epoxi que forma el composite de la presente invención: un mecanocromismo transitorio. Es decir, cuando el composite recibe un impacto, en la zona dañada se observa un cambio de color en la región visible del espectro electromagnético. Tal comportamiento mecanocromico es reversible y desaparece en unas pocas horas. Esta nueva propiedad confiere al composite de la invención un gran valor, ya que permite la detección de daños por simple inspección visual.

10

Todavía otra ventaja del composite termoestable de la invención es que el refuerzo fibroso se puede reciclar al final de su vida útil, mediante la disolución de la matriz en una solución de un agente reductor de disulfuro (tal como el 2-mercaptoetanol) (véase el Ejemplo 18). Las capas recuperadas de refuerzo fibroso se pueden volver a reutilizar luego.

15

En vista de lo anterior, los composites de la invención representan un gran avance en el campo de los materiales termoestables.

20 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un preimpregnado imperecedero que comprende una capa de material de refuerzo que se impregna parcial o totalmente con una resina epoxi completamente curada, donde:

la capa de material de refuerzo comprende fibras, y la resina epoxi completamente curada es obtenible:

25 (i) mezclado la resina funcionalizada con grupos epoxi, con una funcionalidad igual o superior a 2, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en una relación molar entre los grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epóxido y los radicales funcionales epóxido reactivos del agente de reticulación de fórmula (I), comprendida entre la estequiométrica y la de un exceso de dos veces de grupo funcional epóxido reactivo; y

30 (ii) curado de la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza el valor máximo de Tg.

Los preimpregnados que consisten en un material de refuerzo impregnado con una matriz resina son ampliamente utilizados como materiales de partida en la fabricación de componentes de composites termoestables. Por lo general, el sistema resina utilizado para impregnar un preimpregnado es una resina base epoxi. Una vez que el refuerzo se impregna, la matriz epoxi se cura parcialmente (denominado estado-B) y queda en estado pegajoso, y en esta forma se suministra a los fabricantes de composites, que pueden utilizarlo para laminar el componente. Tal curado parcial de la matriz evita que la resina epoxi se separe de las fibras de refuerzo, manteniendo a la vez suficientes grupos funcionales epoxi y endurecedores para llevar a cabo el curado y la consolidación final del componente termoestable. Aunque tales sistemas preimpregnados son ampliamente utilizados en la industria, todavía tienen algunas limitaciones: (a) puesto que la matriz está en estado-B, las hojas preimpregnadas necesitan ser cubiertas por ambos lados con una película protectora separable. Antes de su uso, tales películas tienen que ser separadas; (b) los preimpregnados necesitan ser almacenados, ya sea refrigerados o congelados, antes de su uso, teniendo el material de vida útil (vida máxima de almacenamiento cuando se almacena de forma continua en una bolsa sellada a prueba de humedad, normalmente a -18 °C) y vida fuera (tiempo máximo acumulado permitido a temperatura ambiente durante su manipulación) limitados. Esto es debido al hecho de que los grupos epóxido de la resina continúan reaccionando lentamente con el endurecedor, y después de un cierto período de tiempo (especificado por el fabricante), tales grupos funcionales reactivos ya no están presentes en una cantidad suficiente; (c) una vez pasada la fecha de caducidad (vida útil y vida fuera), el material preimpregnado no tiene ya la capacidad de adherirse a sí mismo o al molde, siendo imposible su uso para formar un laminado consolidado o un componente final. En este caso los preimpregnados caducados se rechazan, creando un deshecho no utilizable; y (d) cuando los preimpregnados se extraen de los refrigeradores antes de su uso, deben mantenerse en una bolsa sellada hasta que alcanzan la temperatura ambiente, con el fin de evitar la condensación de gotas de agua debido a la diferencia de temperatura. Este proceso puede tardar horas, si las bobinas de preimpregnado son grandes.

55 Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que cuando el preimpregnado del segundo aspecto de la invención comprende la resina epoxi completamente curada, presenta algunas ventajas importantes y todavía puede ser utilizado en la fabricación de piezas de composite. Las ventajas son que no es necesario almacenar el material refrigerado o congelado antes de su uso, ni se requiere una película protectora para el almacenamiento y no tiene una fecha de caducidad. Estas nuevas propiedades no afectan negativamente a la utilización principal del preimpregnado como material de partida para fabricar composites de buena calidad, como se muestra en los Ejemplos 10 y 11, de más abajo. Además, el uso de estos productos preimpregnados no implica el desarrollo de una tecnología o maquinaria especial; se pueden obtener composites aplicando únicamente presión y temperatura adecuadas.

60

Además, en un tercer aspecto, la presente invención proporciona un preimpregnado imperecedero que comprende una capa de material de refuerzo que está impregnado parcialmente o totalmente con una resina epoxi parcialmente curada, donde:

5 la capa de material de refuerzo comprende fibras, y la resina epoxi parcialmente curada es obtenible:

- 10 (i) mezclando la resina funcionalizada con grupos epoxi, con una funcionalidad igual o superior a 2, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en una relación molar entre los grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epoxi y los radicales funcionales epóxido reactivos del agente de reticulación de fórmula (I), comprendida entre la estequiométrica y la de un exceso de dos veces de grupo funcional epóxido reactivo; y
- 15 (ii) curando la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza un valor de Tg que es igual o superior a 10 °C pero inferior a la máxima Tg.

Los composites de la presente invención que muestran tales propiedades ventajosas se pueden preparar siguiendo varios procedimientos.

20 Por lo tanto, en un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un composite como se ha definido anteriormente, comprendiendo el procedimiento:

- 25 (a) mezclado de la resina funcionalizada con grupos epoxi, con el agente de curación de fórmula (I) en donde la relación molar entre los grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epóxido y los radicales funcionales epóxido reactivos del agente de reticulación de fórmula (I) está comprendida entre la estequiométrica y la de un exceso de dos veces de grupo funcional epóxido reactivo;
- (b) impregnación de la fase de refuerzo con la mezcla de reacción de la etapa (a); y
- (c) curado de la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza al menos el 50% del valor máximo de Tg. Además, también se puede aplicar presión.

30 En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un composite como se ha definido anteriormente, comprendiendo:

- 35 (d) laminado de las capas preimpregnadas definidas en el segundo aspecto de la invención, y (e) aplicación de calor y presión.

En un sexto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un composite como se ha definido anteriormente, comprendiendo el procedimiento:

- 40 (f) laminado de las capas preimpregnadas definidas en el tercer aspecto de la invención, y (g) aplicación de calor y presión durante un período de tiempo tal que la resina alcanza el valor máximo de Tg.

En un séptimo aspecto, la presente invención proporciona un composite obtenible mediante cualquiera de los procedimientos del cuarto, quinto o sexto aspecto de la invención.

45 En un octavo aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la fabricación de una preimpregnación perdurable tal como se define en el segundo aspecto de la invención, comprendiendo el procedimiento:

- 50 (a) mezclado de la resina funcionalizada con grupos epóxido con el agente de curado de fórmula (I) como se define en el primer aspecto de la invención, en una relación molar comprendida entre la estequiométrica y la correspondiente a un exceso de dos veces de grupo funcional epóxido reactivo;
- (b) impregnación de la capa de material de refuerzo con la mezcla de reacción de la etapa (A); y
- (c) curado de la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza el valor máximo de Tg.

55 En un noveno aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un preimpregnado como se define en el tercer aspecto de la invención, comprendiendo el procedimiento:

- 60 (a) mezclado de la resina funcionalizada con grupos epóxido con el agente de curado de fórmula (I) como se define en el primer aspecto de la invención, en una relación molar comprendida entre la estequiométrica y la correspondiente a un exceso de dos veces de grupo funcional epóxido reactivo;
- (b) impregnado de la capa de material de refuerzo con la mezcla de reacción de la etapa (a); y

(c) curado de la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza un valor de Tg que es igual o superior a 10 °C, pero menor que el valor máximo de Tg.

En un décimo aspecto, la presente invención proporciona un preimpregnado obtenible por cualquiera de los 5 procedimientos de los aspectos octavo y noveno de la invención.

Por último, en un undécimo aspecto, la presente invención proporciona un artículo hecho de un composite como se define en cualquiera de los aspectos primero y séptimo de la invención.

10 DESCRIPCION DETALLADA

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona un composite termoestable reprocesable.

En la presente invención, el término "composite" es un material hecho a partir de dos o más materiales 15 constituyentes con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes que, cuando se combinan, producen un material con características diferentes a la de los componentes individuales. Los componentes individuales se mantienen separados y definidos dentro de la estructura acabada. Los composites se utilizan generalmente en edificios, puentes, palas eólicas, aeronaves y componentes estructurales de automoción, cascos de barcos, tanques de almacenamiento, entre otros.

20 Típicamente, los composites basados en resina incluyen al menos dos partes, una fase de refuerzo (que comprende una capa de material fibroso o más) y una fase matriz (que comprende la resina).

En la presente invención, el término "reprocesable" se ha de entender como que el material curado puede cambiar 25 su forma, por aplicación de presión y calor. La selección de las condiciones específicas de presión y de calor dependerá de la naturaleza específica del material y la forma de la pieza final. Forma parte de las tareas de rutina de la persona experta en la técnica la selección de las condiciones de presión y calor apropiados.

En la presente invención, el término "termomecánico" se debe entender como que el cambio de forma se logra al 30 aplicar simultáneamente calor y una fuerza mecánica, tal como presión.

En la presente invención, el término "resina" significa cualquier polímero, oligómero o monómero que comprende dos o más grupos epóxido.

35 En la presente invención, el término "polímero" se refiere a una molécula de alto peso molecular relativo, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de bajo peso molecular relativo.

En la presente invención, el término "oligómero" significa una molécula de peso molecular relativo intermedio, cuya 40 estructura comprende esencialmente una pequeña pluralidad de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de peso molecular relativo inferior.

En la presente invención, el término "monómero" significa una molécula que puede experimentar polimerización, aportando de este modo unidades constitucionales a la estructura esencial de una macromolécula.

45 En la presente invención, el término "funcionalidad igual o superior a 2" cuando se refiere a la resina funcionalizada con grupos epóxido, significa que cada molécula de resina comprende al menos dos grupos epóxido.

En la presente invención, el término "porcentaje (%) en peso" (w/w%) se refiere al porcentaje de cada ingrediente en 50 relación con el peso total.

En la presente invención, la frase "exceso de dos veces de grupo epóxido reactivo" se determina partiendo de la relación estequiométrica y multiplicando por dos el número de moles en relación con los grupos epóxido reactivos. Por ejemplo, cuando el grupo epóxido reactivo es un grupo -NH₂, la relación estequiométrica entre los grupos 55 epóxido de la resina y -NH₂ es 2:1. A partir de aquí, y teniendo en cuenta la forma en que se calcula, el "exceso de dos veces" para el caso de que el grupo epóxido reactivo sea -NH₂ será 1:1.

De acuerdo con la presente invención, cuando el sistema de anillos está formado por anillos "aislados" significa que 60 el sistema de anillos está formado por dos o tres anillos y que dichos anillos están unidos mediante un enlace desde el átomo de un anillo con el átomo del otro anillo. El término "aislado" también abarca la realización en la que el sistema de anillos tiene un solo anillo aromático, tal como un fenilo.

De acuerdo con la presente invención, cuando el sistema de anillos tiene anillos "totalmente fusionados", significa que el sistema de anillos está formado por dos o tres anillos en el que dos o más átomos son comunes a dos anillos adyacentes. Ejemplos ilustrativos no limitantes son 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, 1-naftilo, 2-naftilo, antrilo, o fenantrilo.

5 De acuerdo con la presente invención cuando el sistema de anillos está "parcialmente fusionado" significa que el sistema de anillos está formado por tres anillos, estando al menos dos de dichos anillos totalmente fusionados (es decir, dos o más átomos son comunes en dos anillos adyacentes) y el anillo(s) restante(s) está(n) unido(s) a través de un enlace del átomo de un anillo al átomo de uno de los anillos fusionados.

10 El término "relación molar" se refiere a la relación de moles de grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epóxido vs. los moles de radicales funcionales epóxido reactivos del agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

El término "porcentaje en volumen (%)", cuando se refiere a las fases de refuerzo y de la matriz, se calcula dividiendo el volumen de la fase con respecto al volumen total del composite, y el valor resultante se multiplica por 100. Dependiendo de la naturaleza de la fibra, el volumen de fibra de un composite se puede determinar por la digestión química de la matriz (ASTM D3171) o por calcinación de la resina (ASTM D2584), en el que se elimina la matriz, se pesan las fibras y se realizan los cálculos a partir de los pesos y las densidades de los constituyentes. Alternativamente, puede utilizarse una técnica fotomicrográfica en la cual se cuenta el número de fibras en un área dada de una sección transversal pulida, y se determina la fracción de volumen como la fracción superficial de cada constituyente.

El término "porcentaje en peso (% w/w)", cuando se refiere a la resina epoxi curada comprendida en la fase matriz, se calcula determinando la cantidad de resina epoxi con respecto al peso total de la fase matriz, y el valor resultante es multiplicado por 100.

El término "curado" se refiere al endurecimiento de una mezcla de compuestos funcionalizados con grupos epóxido y un endurecedor mediante reticulación química provocada por aditivos químicos, radiación ultravioleta, haz de electrones, microondas, radiación infrarroja o calor. En este procedimiento, la viscosidad de la resina cae inicialmente tras la aplicación de calor, pasa a través de una región de flujo máximo y comienza a aumentar a medida que las reacciones químicas aumentan la longitud media y el grado de reticulación entre constituyentes de la resina. Este procedimiento continúa hasta que se crea una red de 3 dimensiones continua de cadenas poliméricas - esta etapa se denomina gelificación. En términos de procesabilidad de la resina, esto marca un hito importante: antes de la gelificación, el sistema es relativamente móvil; después de ésta, la movilidad es muy limitada, la microestructura de la resina y el composite queda fijada y aparecen serias limitaciones de difusión para que continúe el curado. Por lo tanto, con el fin de lograr la vitrificación en la resina, por lo general es necesario aumentar la temperatura del proceso después de la gelificación.

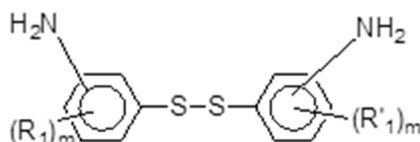
En una realización, el compuesto es un compuesto de múltiples capas.

En una realización del primer aspecto de la invención, el grupo funcional-epóxido reactivo es -NHR10 o -NH-NHR10, en el que R10 es como se ha definido anteriormente.
En una realización del primer aspecto de la invención, el grupo funcional-epóxido reactivo es-NH₂.

En otra realización del primer aspecto de la invención, cuando el grupo funcional-epóxido reactivo es-NH₂, la relación molar entre los grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epoxi y los radicales funcionales reactivos con epóxido del agente de reticulación está comprendida entre 2:1 y 1:1.

En otra realización, Ar es un radical fenilo.

En otra realización del primer aspecto de la invención, el agente de reticulación es uno de fórmula (II)



donde
R₁ y R'₁ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, (C₁-C₂₀) alquilo, (C₅-C₁₄) arilo, -OR₂, -(CO)R₃, -O(CO)R₄, -(SO)R₅, -NH-CO-R₆, -COOR₇, -NR₈R₉, -NO₂ y halógeno;

ES 2 682 954 T3

R₂ a R₉ son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en: -H, (C₁-C₂₀) alquilo, y (C₅-C₁₄) arilo; y m es 4.

En otra realización, R₁ y R₁' son iguales.

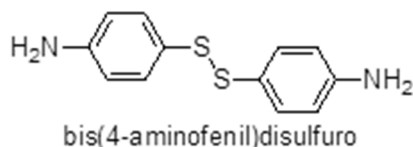
5

En otra realización, los radicales-NH₂ en la fórmula general (II) están en posición para.

En todavía otra realización, R₁ y R₁' son hidrógeno.

10 En todavía otra realización, R₁ y R₁' son iguales y son hidrógeno.

En todavía otra realización, el agente de reticulación es uno de fórmula (III):



15

En una realización, la resina funcionalizada con grupos epoxi consiste en un único tipo de resina funcionalizada con grupos epoxi.

En otra realización, el único tipo de resina funcionalizada con grupos epoxi se selecciona entre el grupo que consiste en resina difuncional (por lo tanto tiene dos grupos epóxido), trifuncional (por lo tanto tiene tres grupos epóxido) y tetrafuncional (tiene cuatro grupos epóxido).

20

Ejemplos ilustrativos no limitativos de resina epoxi difuncional son: bisfenol A diglicidil éter, éter diglicidílico de bisfenol F, tetrabromobisfenol A diglicidil éter, propilenglicol diglicidil éter, butilenglicol diglicidil éter, etilenglicol diglicidil éter, neopentilglicol diglicidil éter, 1,4 - butanodiol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, diglicidil éter de ciclohexanodimetanol, polietilenglicol diglicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter, politetrametilenglicol diglicidil éter, éter diglicidílico de resorcynol, neopentilglicol diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter de polietilenglicol, bisfenol A diglicidil éter de polipropilenglicol, y mezclas de los mismos.

25

Ejemplos ilustrativos no limitativos de resinas epoxi tri-funcionales son: triglicidil éter de para-aminofenol, y triglicidil meta-aminofenol.

30

Ejemplos ilustrativos no limitativos de resinas epoxi tetra-funcionales son: N, N, N', N'-tetraglicidil metilendianilina, N, N, N', N'-tetraglicidil-m-xilendiamina, y pentaeritritol tetraglicidil éter.

35

En otra realización, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de dos o más resinas funcionalizada con grupos epoxis, dichas resinas siendo seleccionadas independientemente del grupo que consiste en resinas funcionalizadas con grupo epoxi difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales. La funcionalidad de la mezcla resultante se calcula como la media ponderada de las funcionalidades de las resinas funcionalizada con grupos epoxis que forman la mezcla. Por ejemplo, si la mezcla se hace con dos resinas epoxi difuncionales, su funcionalidad es 2; y si la mezcla está hecha de resinas con diferentes funcionalidades, la funcionalidad se calcula multiplicando la proporción porcentual de las resinas con una funcionalidad particular, por dicho valor de funcionalidad y sumando los valores. Por ejemplo, si la mezcla está hecha de 60% (porcentaje molar) de resinas difuncionales y 40% (porcentaje molar) de resinas tetrafuncionales, la funcionalidad de la mezcla se calcula como: 2 x 0,6 + 4 x 0,4 = 2,8. No se requiere ninguna técnica especial para la mezcla de las diferentes resinas. Hay resinas comerciales disponibles que son mezcla de resinas (tales como Araldite).

40

45

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una resina epoxi difuncional o una mezcla que comprende una o más resinas epoxi difuncionales.

50

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una resina epoxi de tipo bisfenol.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de resinas epoxi que comprenden una resina epoxi de tipo bisfenol.

55

En otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi difuncional es bisfenol A diglicidil éter.

5 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de resinas epoxi difuncionales.

10 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi de tipo bisfenol.

15 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi de tipo bisfenol.

20 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi de tipo bisfenol en un % p/p comprendido entre 60 y 99%.

25 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden bisfenol A diglicidil éter.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden bisfenol A diglicidil éter en un % p/p comprendido entre 60 y 99%.

30 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden bisfenol A diglicidil éter en un % p/p comprendido entre 70 y 90%.

35 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil-éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter.

40 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de bisfenol A diglicidil éter al 80% p/p y 1,4-butanodiol diglicidil éter al 20% p/p.

45 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una resina epoxi difuncional o una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

50 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

55 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

60 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil-éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter al 80% p/p y 1,4 - butanodiol diglicidil éter al 20% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una resina epoxi difuncional o una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil-éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una resina epoxi difuncional o una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo en el que únicamente se sustituye un átomo de carbono del anillo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo en el que únicamente se sustituye un átomo de carbono del anillo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo en el que únicamente se sustituye un átomo de carbono del anillo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo en el que únicamente se sustituye un átomo de carbono del anillo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil-éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo en el que únicamente se sustituye un átomo de carbono del anillo.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una resina epoxi difuncional o una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo, donde únicamente un átomo de carbono del anillo está sustituido con un radical $-NH_2$.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo, donde únicamente un átomo de carbono del anillo está sustituido con un radical $-NH_2$.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante un procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo, donde únicamente un átomo de carbono del anillo está sustituido con un radical $-NH_2$.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante un procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, la mezcla comprendiendo una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo, donde únicamente un átomo de carbono del anillo está sustituido con un radical $-NH_2$.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante un procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil-éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define anteriormente, en el que Ar es un radical fenilo, donde únicamente un átomo de carbono del anillo está sustituido con un radical $-NH_2$.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la etapa de curado a la que se hace referencia en el primer aspecto de la invención, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza al menos el 50% del valor máximo de Tg.

En la presente invención, el valor de Tg tiene que ser entendido como la temperatura a la que las propiedades mecánicas de la resina sufren un cambio radical debido al movimiento interno de las cadenas poliméricas que forman la resina. Con el fin de determinar este parámetro, ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se pueden realizar de acuerdo con la norma ISO 11357-2.

En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la etapa de curado comprende un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar completamente la matriz epoxi.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales que comprende una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprende una resina epoxi de tipo bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (II)

epoxi difuncionales que comprende bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 60 a 99, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

5 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprende bisfenol A diglicidil éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

10

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que consiste en bisfenol A diglicidil éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b)

15 curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 80% p/p y 1,4-butanodiol diglicidil éter al 20% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1

20

y 1:1, y (b) curar la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 80% p/p y 1,4-butanodiol diglicidil éter al 20% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1

25

y 1:1, y (b) curar la mezcla sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

30 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de resinas funcionalizada con grupos epoxis que comprenden una o más resinas tetrafuncionales.

En otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores, la resina funcionalizada con grupos epoxi es una mezcla de resinas funcionalizada con grupos epoxis que comprenden una resina tetrafuncional.

35

En otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores, la resina funcionalizada con grupos epoxi es tetraglicidil metilen dianilina.

40

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una

45

temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el proceso que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, una de ellas siendo una resina epoxi bisfenol, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

50

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, una de ellas siendo una resina epoxi bisfenol, y una resina epoxi tetrafuncional en un porcentaje en peso entre 20 y 80, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

55

60 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, una de ellas siendo una resina bisfenol A diglicidil éter en un porcentaje en peso entre 20 y 80, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una

relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

5 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas funcionalizadas con grupos epoxis que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

10

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

15

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y una resina epoxi tetrafuncional en un 50% en peso, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

20

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende resinas epoxi difuncionales y tetrafuncionales con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

25

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende resinas epoxi difuncionales y tetrafuncionales que comprende una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

30

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

35

40

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

45

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, en un % en peso entre 20 y 80, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

50

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas un bisfenol A diglicidil éter en un % en peso entre 20 y 80, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

55

60

En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el proceso que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación

de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

5 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

10 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y una resina epoxi tetrafuncional al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

15 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y una resina epoxi tetrafuncional al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

20 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar de epóxido:-NH₂ comprendido entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

30 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

35 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol en un porcentaje en peso entre 20 y 80, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2: 1 y 1:1, y (b) el curado de la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

40 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas bisfenol A diglicidil éter en un porcentaje en peso entre 20 y 80, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

45 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas bisfenol A diglicidil éter, 1,4-diglicidil éter, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2: 1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

50 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

55 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil éter en un 40% p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter en un 10% p/p, y tetraglicidil metilen dianilina en un 50%

p/p, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

5 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende difuncional y tetraglicidil metilendianilina con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

10 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende difuncional y tetraglicidil metilén dianilina que comprende una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

15 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales y tetraglicidil metilén dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

20 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, y tetraglicidil metilén dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

30 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol en un % en peso de 20 a 80, y tetraglicidil metilén dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

35 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas un bisfenol A diglicidil éter a un % en peso de 20 a 80 y tetraglicidil metilén dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 40 10 y 200 °C.

45 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilén dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

50 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilén dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

55 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y tetraglicidil metilén dianilina al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C.

60 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la resina epoxi curada es obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4 - butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y tetraglicidil metilén dianilina al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar

comprendida entre 2:1 y 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

5 En la presente invención, el término "fase de refuerzo" puede comprender una o más capas de fibras discontinuas o continuas y puede estar en forma de tejido, no rizado, no tejido, unidireccional UD, o en forma de estructura multiaxial. La forma tejida puede ser de estilo plano, satén o sarga. Las formas no rizadas y multi-axiales pueden tener un número de capas y orientaciones de las fibras. Tales estilos y formas son bien conocidos en el campo de refuerzos de composites, y están disponibles comercialmente en un gran número de empresas.

10 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, las fibras de la fase de refuerzo son fibras orgánicas o inorgánicas.

15 En una realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la capa de fibras comprende un material fibroso seleccionado del que consisten en: vidrio, carbono, aramida, lino, o una combinación de los mismos.

En otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la fase de refuerzo comprende fibra de vidrio.

20 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la fase de refuerzo es fibra de vidrio.

En otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la fase de refuerzo comprende fibra de carbono.

25 En todavía otra realización, opcionalmente en combinación con cualquiera de las realizaciones anteriores o siguientes, la fase de refuerzo es fibra de carbono.

30 La fase matriz puede comprender, además de las resinas funcionalizada con grupos epoxis a las que se hace referencia en el primer aspecto de la invención, uno o más polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, retardantes de llama, antioxidantes, lubricantes, y metales, entre otros.

Ejemplos ilustrativos no limitativos de polímeros se pueden seleccionar de: elastómeros, termoplásticos, elastómeros termoplásticos, aditivos de impacto.

35 El término "pigmentos" significa partículas de color que son insolubles en la resina epoxi. Como pigmentos que se pueden utilizar en la invención, puede hacerse mención al óxido de titanio, negro de carbono, nanotubos de carbono, partículas de metal, sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o cualquier otro pigmento mineral; también se pueden mencionar ftalocianinas, antraquinonas, quinacridonas, dioxazinas, pigmentos azoicos o cualquier otro pigmento orgánico, pigmentos naturales (rubia, índigo, carmín, cochinilla, etc) y mezclas de pigmentos. Los pigmentos pueden
40 representar de un 0,05% a un 15% en peso con respecto al peso del material.

El término "colorantes" significa moléculas que son solubles en la resina epoxi y que tienen la capacidad de absorber parte de la radiación visible.

45 Entre las cargas que pueden usarse en la composición de la resina termoestable de la invención, puede hacerse mención de: alúmina trihidratada, sílice, arcillas, carbonato de calcio, negro de carbón, caolín, whiskers.

Los composites de la invención se pueden preparar siguiendo varias metodologías. Ejemplos ilustrativos y no limitativos son:

50 (a) Laminación húmeda/laminación manual. Los refuerzos se impregnan manualmente con resina; esto se consigue mediante rodillos o brochas para forzar la penetración de la resina en los tejidos. Los laminados se dejan curar usando varios métodos. En el procedimiento más simple, el curado tiene lugar a temperatura ambiente. El curado se puede acelerar mediante la aplicación de calor, normalmente en un horno, y la presión, por medio de vacío. En este último caso, se coloca una bolsa de vacío con sistema de aireación sobre el laminado y se fija sobre el útil; a
55 continuación, antes del curado, el aire es evacuado usando una bomba de vacío.

(b) Bobinado de filamento. Este proceso se utiliza principalmente para componentes huecos, generalmente circulares u ovalados, tales como tuberías y tanques. Se pasan mechas de fibra a través de un baño de resina antes de ser enrolladas sobre un mandril en una variedad de orientaciones, controladas por el mecanismo de alimentación de
60 fibra y la velocidad de rotación del mandril. Finalmente, la resina se cura a temperatura ambiente o en un horno aplicando calor.

(c) Pultrusión. Las fibras se extraen de un bastidor, se pasan por un baño de resina y luego se depositan sobre un mandril caliente. El molde completa la impregnación de la fibra, controla el contenido de resina y cura el material en su forma final a medida que pasa a través del mandril. El perfil curado se corta automáticamente a la longitud deseada. También se pueden introducir tejidos en la matriz para proporcionar fibras en direcciones diferentes a 0°.

5

(d) RTM (Resin Transfer Moulding ó moldeo por transferencia de resina). Las telas se laminan como un apilado seco de material. Estos tejidos pueden ser pre-prensados a la forma del molde, y mantenidos unidos por un aglutinante. Estas "preformas" son luego colocadas sobre la primera mitad del molde más fácilmente. Una segunda mitad del molde se fija entonces sobre la primera mitad, y la resina se inyecta en la cavidad a baja o media presión. También se puede aplicar vacío a la cavidad del molde para ayudar a la resina a infiltrarse en los tejidos. Esto se conoce como inyección de resina asistida por vacío (VARI o Vacuum Assisted Resin Injection) o RTM asistido por vacío (cuando no se aplica presión adicional, sólo el vacío). Una vez que todo el tejido está impregnado, las entradas de resina se cierran, y se procede a curar el laminado. Tanto la inyección como el curado pueden tener lugar a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

15

(e) Infusión. Las telas se colocan como un apilado seco de material como en el RTM. El apilado de fibras se cubre con tejido pelable y un tejido tricotado no estructural. El conjunto es entonces cubierto con una bolsa de vacío, y una vez se han eliminado las fugas de la bolsa, se permite que la resina fluya en el laminado con la ayuda de vacío. La distribución de la resina sobre toda la lámina es ayudada por la resina que fluye por el tejido no estructural y al impregnación de la tela desde arriba.

20

El experto en la materia, haciendo uso de sus conocimientos generales, es capaz de seleccionar y optimizar los parámetros para realizar cualquiera de los procesos descritos anteriormente.

25

(g) RFI (Resin Film Infusion ó infusión de film de resina). Las telas secas se intercalan con films de resina semisólida suministrada en un papel desmoldeante. Se realiza una bolsa de vacío sobre el apilado para extraer el aire a través de los tejidos secos, y después se calienta para que la resina se funda primero y fluya hacia los tejidos libres de aire, y después de un cierto tiempo se procede al curado.

30

(f) SMC (Sheet Moulding Compound ó compuesto moldeable en láminas). El compuesto moldeable en láminas es una composición lista para el moldeo integrada por fibras, resina y carga. El SMC se hace depositando una pasta de resina sobre una película de soporte fina. El compuesto se prepara cortando fibras continuas sobre la pasta de resina tal y como se transporta en la película. Esta mezcla de fibra y resina se cubre con otra capa de resina también depositada sobre un segundo soporte de plástico fino. Rodillos de compactación introducen las fibras dentro de la resina para la distribución uniforme de la fibra y la humectación. El compuesto intercalado entre las películas de soporte se recoge en rollos y se almacena hasta que madura. Tras la maduración, el SMC es pegajoso y tiene una consistencia similar al cuero. La película de soporte se retira y la lámina se prepara con un peso y forma predeterminados. La carga se coloca en el fondo de dos medios moldes en una prensa de compresión y se cura bajo condiciones de calor y de presión específicos.

40

(g) Tecnologías basadas en preimpregnados. El refuerzo fibroso se impregna típicamente, total o parcialmente, con la composición de matriz epoxi sin curar de acuerdo a cualquiera de las técnicas de fabricación de preimpregnado conocidas, tales como el procesado de fusión en caliente para producir preimpregnados unidireccionales UD y preimpregnados tejidos o el procesado mediante inmersión en disolvente para producir preimpregnados tejidos. Una vez que el refuerzo se impregna, la matriz epoxi se cura parcialmente (denominado como estado-B) y queda en estado pegajoso, y en esta forma se suministra a los fabricantes de composites, que pueden utilizarlo para laminar el componente (mediante laminado manual, o laminado automático de cinta ATL o colocación automática de fibra AFP) sobre el molde y se cura la resina mediante moldeo de bolsa de vacío, moldeo por autoclave o moldeo en prensa.

45

La técnica de bolsa de vacío implica colocar y sellar una bolsa flexible sobre un laminado de composite y evacuar todo el aire que quede bajo la bolsa. La eliminación del aire obliga a la bolsa a comprimir el laminado, con una presión de consolidación de hasta 1 atmósfera (1 bar). El conjunto completo, con el vacío aún aplicado, se coloca dentro de un horno o en un molde calentado con buena circulación de aire, y el composite se genera después de un ciclo de curado relativamente corto.

50

55

La técnica de autoclave requiere una bolsa de vacío similar, pero el horno se sustituye por un autoclave. El autoclave es un recipiente a presión que proporciona las condiciones de curado para el composite donde se controlan la aplicación de vacío, presión, velocidad de calentamiento y temperatura de curado.

60

El moldeo por compresión describe el proceso por el que un laminado de preimpregnados se comprime entre un molde y contramolde usando una prensa muy potente, y posteriormente se cura bajo compresión. Los moldes pueden ser calentados o los preimpregnados se pueden precalentar y ser conformados en moldes relativamente fríos.

Otro aspecto de la presente invención es un preimpregnado imperecedero que comprende una capa de material de refuerzo que está impregnada parcial o totalmente con una resina epoxi totalmente curada.

El término "preimpregnado" significa un material listo para moldear en forma de lámina que puede ser un refuerzo compuesto por fibras preimpregnado total o parcialmente con una resina y almacenar para su uso.

El término "preimpregnado imperecedero" significa que el preimpregnado no tiene ninguna limitación de tiempo entre la fecha de fabricación y la fecha de procesado del preimpregnado.

10 El término "parcialmente impregnado" significa un preimpregnado en el que la capa de material está impregnada con una resina por un lado.

En una realización, el preimpregnado comprende una capa de material de refuerzo totalmente impregnada con la resina.

15 El término "totalmente impregnada" significa que están impregnados los dos lados de la capa de material con la resina.

Todas las realizaciones descritas anteriormente para el material de refuerzo así como para la resina funcionalizada con grupos de epóxido y el agente de reticulación de fórmula (I) aplican también a los preimpregnados imperecederos de los aspectos segundo y tercero.

En otra realización, el preimpregnado imperecedero comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada como se define en el primer aspecto de la invención y cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

25 En una realización, el preimpregnado imperecedero de la segunda o tercera aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales que comprende una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales con un agente entrecruzante de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

35 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi bisfenol en un % en peso de 60 a 99, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

50 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden un bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 60 a 99, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden bisfenol A diglicidil éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

60 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio que se impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que consisten en bisfenol

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar completamente la matriz epoxi.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es una fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar completamente la matriz epoxi.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a una primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar completamente la matriz epoxi.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden una resina epoxi bisfenol en un % en peso de 60 a 99, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar completamente la matriz epoxi.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 60 a 99, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que comprenden bisfenol A diglicidil éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) el curado de la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que consisten en bisfenol A diglicidil éter y 1,4-butanodiol diglicidil éter, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto de la invención comprende una capa de material de refuerzo que es fibra de vidrio o de carbono, la capa de fibras estando impregnada con la resina epoxi curada obtenible mediante: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales que consiste en bisfenol A

diglicidil éter al 80% p/p y 1,4-butanodiol diglicidil éter al 20% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

5

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación

10 molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una

15

de las dos una resina epoxi bisfenol, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una

20

de las dos una resina epoxi bisfenol, y una resina epoxi tetrafuncional en un % en peso de 20 a 80 con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una

25

de las dos una resina epoxi de bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 20 a 80, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

30

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas funcionalizadas con grupos epoxi que comprenden bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de

35

reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-

40

butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4-

45

butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y una resina tetrafuncional al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende resinas epoxi difuncionales y tetrafuncionales con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar

50

comprendida de 2:1 a 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende resinas epoxi difuncionales y tetrafuncionales que comprenden una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

55

60

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales

y una resina tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

5 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

10 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol en un % en peso de 20 a 80, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a

15 1:1.

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 20 a 80 y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

20 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

30 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y una resina epoxi tetrafuncional, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

35

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 40 % p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y una resina epoxi tetrafuncional al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

40

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter al 40% p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y una resina epoxi tetrafuncional al 50% p/p, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1., y (b) el curado de la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar la matriz epoxi completamente.

45

50 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales y tetraglicidil metileno dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

55

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, y tetraglicidil metileno dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

60

En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible

mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol en un % en peso de 20 a 80, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

5 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina de bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 20 a 80, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

10 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de resinas funcionalizadas con grupos epoxi que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

15 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

20 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla de bisfenol A diglicidil éter al 40 % p/p, 1,4-butanodiol diglicidil éter al 10% p/p, y tetraglicidil metilen dianilina al 50 % p/p, con un agente de reticulación de fórmula (II) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

25 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende una difuncional y tetraglicidil metilen dianilina con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

30 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende una difuncional y tetraglicidil metilendianilina que comprende una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

35 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende una difuncional y tetraglicidil metilendianilina que comprende una resina epoxi bisfenol, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

40 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

45 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

50 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina epoxi bisfenol en un % en peso de 20 a 80, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

55 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende dos resinas epoxi difuncionales, siendo una de ellas una resina de bisfenol A diglicidil éter en un % en peso de 20 a 80 y tetraglicidil metilen dianilina,

con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

5 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que comprende bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

10 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, y tetraglicidil metilen dianilina, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

15 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo o tercer aspecto comprende un material de refuerzo que comprende fibra de vidrio o de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada obtenible mediante el procedimiento que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en bisfenol A diglicidil éter en un 40 % en peso, 1,4-butanodiol diglicidil éter en un 10% peso, y tetraglicidil metilen dianilina en un 50% en peso, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 a 1:1.

25 En una realización, el preimpregnado imperecedero del segundo aspecto consiste en un material de refuerzo que comprende vidrio o fibra de carbono que está impregnado con la resina epoxi curada que puede obtenerse mediante el proceso que comprende: (a) mezclar una mezcla que consiste en un 40 % p/p de bisfenol A diglicidil éter, un 10 % p/p de 1,4-butanodiol diglicidil éter y un 50 % p/p de metilendianilina tetraglicidil, con un agente de reticulación de fórmula (III) como se define anteriormente, en una relación molar comprendida de 2:1 hasta 1:1, y (b) curar la mezcla de reacción sometiendo la mezcla a un primer ciclo de 150 minutos a 120 °C y un segundo ciclo de 120 minutos a 150 °C con el fin de curar completamente la matriz epoxi.

30 El material preimpregnado de la invención se puede preparar siguiendo cualquiera de los métodos ya conocidos en el estado de la técnica. Hay dos métodos principales de producción de preimpregnados; fusión en caliente e inmersión en disolvente.

35 El método de fusión en caliente se puede utilizar para producir preimpregnados unidireccionales (UD) y preimpregnados tejidos. Esto requiere dos etapas de procesamiento. En la primera etapa, la resina epoxi caliente se deposita sobre un sustrato de papel en forma de película fina. El refuerzo (fibras unidireccionales o tejido) y la película de resina epoxi se unen en la máquina de fabricación de preimpregnados. La impregnación de la resina en la fibra se logra usando calor y la presión producida por unos rodillos. El preimpregnado final se enrolla a 40 continuación sobre un núcleo.

El método de inmersión en disolvente sólo se puede utilizar para producir preimpregnados de tejidos. En esta técnica, la resina se disuelve en un baño de disolvente y el tejido de refuerzo se sumerge en la solución de resina epoxi. El disolvente se evapora del preimpregnado en un horno de secado. Éste puede ser horizontal o vertical.

45 Los preimpregnados imperecederos de la invención se utilizan en la fabricación de composites.

Existen tecnologías estándar bien conocidos para la fabricación de composites a partir de preimpregnados.

50 En una realización, cuando los preimpregnados comprenden una resina epoxi parcialmente curada en la fase matriz, se laminan (mediante laminado manual, laminado automático de cinta (ATL), o mediante colocación automática de fibras (AFP)) en el molde y la resina epoxi parcialmente curada se cura totalmente mediante bolsa de vacío, moldeo por autoclave o moldeo en prensa.

55 La técnica de la bolsa de vacío implica la colocación y sellado de una bolsa flexible sobre un laminado de composite y evacuar todo el aire que quede bajo la bolsa. La eliminación del aire obliga a la bolsa a comprimir el laminado, con una presión de consolidación de hasta 1 atmósfera (1 bar). El conjunto completo, con el vacío aún aplicado, se coloca dentro de un horno o en un molde calentado con buena circulación de aire, y el composite se genera después de un ciclo de curado relativamente corto.

60 En otra realización, cuando los productos preimpregnados imperecederos comprenden una resina epoxi parcialmente curada (por encima del estado-B) o una resina epoxi totalmente curada en la fase matriz, estos se comprimen en un conjunto de molde y contramolde usando una prensa muy potente, y posteriormente se cura bajo compresión. Los moldes pueden ser calentados o los preimpregnados se pueden precalentar y ser conformados en

moldes relativamente fríos. También puede ser utilizada una técnica de conformado con diafragma en autoclave. El conformado con diafragma es una técnica de conformado en autoclave utilizada exclusivamente para composites de matriz termoplástica. El laminado se coloca entre dos diafragmas (hojas de aluminio super-plásticas o películas poliméricas de alta temperatura), los diafragmas se fijan en un marco (el laminado no se sujeta), a continuación, el laminado se conforma usando calor, vacío y presión en el autoclave.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo fabricado con el composite de la invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y variaciones de la palabra, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra "comprende" abarca el caso de "que consiste en". Los objetos adicionales, ventajas y características de la invención se harán evidentes para los expertos en la técnica tras el examen de la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con dibujos y colocados entre paréntesis en una reivindicación, son únicamente para tratar de aumentar la inteligibilidad de la reivindicación, y no deberán interpretarse como una limitación del alcance de la reivindicación. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

EJEMPLOS

20

1. Materiales y métodos.

La resina epoxi Araldite LY 1564 y el endurecedor XB 3473 se adquirieron de Huntsman, bis(4-aminofenil) disulfuro (AFD) y N,N,N',N'-tetraglicidil metilendianilina fueron adquiridas de Sigma-Aldrich, y el refuerzo de fibra de vidrio (HexForce 1103 PLANO, gramaje 290 g/m²) y el refuerzo de fibra de carbono (HexForce 43199 PLANO, gramaje 200 g/m²) fueron adquiridos de Hexcel. Todos estos materiales se usaron tal y como se recibieron.

El análisis térmico se realizó en un aparato de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Perkin Elmer (Pyris Diamond DSC) en un intervalo de temperatura de 30 °C a 250 °C en atmósfera de nitrógeno. El DSC se calibró con la temperatura del punto de fusión del indio (156,6 °C). La temperatura de transición vítrea (T_g) se obtuvo como el punto de inflexión de la etapa de flujo de calor registrada a una velocidad de barrido de 20 °C min⁻¹. Las pruebas mecánicas se realizaron utilizando una máquina de ensayos universal Instron 5985 controlada por el software Bluehill 3. Las medidas de resistencia a la compresión (ASTM 3410), resistencia a la flexión (ISO14125), resistencia al impacto (ISO 179) y la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) (ISO 14130) se llevaron a cabo de acuerdo con las normas internacionales.

Ejemplo 1. Resina epoxi termoestable con T_g = 160 °C

Se introdujeron Araldite LY 1564 (10 g) y AFD (3,64 g) en un matraz de 50 mL. La mezcla se calentó a 80 °C hasta que el AFD se disolvió completamente en la resina, mientras se desgasificó la mezcla mediante agitación magnética bajo vacío. Entonces, la mezcla se vertió en un molde de 2 mm de espesor y se dejó curar a 120 °C durante 150 minutos y luego otros 120 minutos a 150 °C. T_g = 160 °C (determinado por DSC).

Ejemplo 2. Resina epoxi termoestable con T_g = 136 °C

Se introdujeron Araldite LY 1564 (10 g) y AFD (4,38 g) en un matraz de 50 mL. La mezcla se calentó a 80 °C hasta que el AFD se disolvió completamente en la resina, mientras se desgasificó la mezcla mediante agitación magnética bajo vacío. Entonces, la mezcla se vertió en un molde de 2 mm de espesor y se dejó curar a 120 °C durante 150 minutos y luego otros 120 minutos a 150 °C. T_g = 136 °C (determinado por DSC).

Ejemplo 3. Resina epoxi termoestable con T_g = 120 °C

Se introdujeron Araldite LY 1564 (10 g) y AFD (5,12 g) en un matraz de 50 mL. La mezcla se calentó a 80 °C hasta que el AFD se disolvió completamente en la resina, mientras se desgasificó la mezcla mediante agitación magnética bajo vacío. Entonces, la mezcla se vertió en un molde de 2 mm de espesor y se dejó curar a 120 °C durante 150 minutos y luego otros 120 minutos a 150 °C. T_g = 120 °C (determinado por DSC).

Ejemplo 4. Resina epoxi termoestable con T_g = 105 °C

Se introdujeron Araldite LY 1564 (10 g) y AFD (5,50 g) en un matraz de 50 mL. La mezcla se calentó a 80 °C hasta que el AFD se disolvió completamente en la resina, mientras se desgasificó la mezcla mediante agitación magnética bajo vacío. Entonces, la mezcla se vertió en un molde de 2 mm de espesor y se dejó curar a 120 °C durante 150 minutos y luego otros 120 minutos a 150 °C. T_g = 105 °C (determinado por DSC).

Ejemplo 5. Resina epoxi termoestable con Tg = 138 °C

Se introdujeron Araldite LY 1564 (10 g), tetraglicidil metilendianilina (TGMDA) (10 g) y AFD (14,28 g) en un matraz de 100 mL. La mezcla se calentó a 80 °C hasta que el AFD se disolvió completamente en la mezcla de resinas, mientras se desgasificó la mezcla mediante agitación magnética bajo vacío. Entonces, la mezcla se vertió en un molde de 2 mm de espesor y se dejó curar a 120 °C durante 150 minutos. Tg = 138 °C (determinado por DSC).

Ejemplo 6. Preparación de una lámina de preimpregnado epoxi imperecedero mediante impregnación manual.

Se colocó una cinta de sellado se coloca en un molde cuadrado de cristal de 400 x 400 mm. Posteriormente, se pulverizó uniformemente un agente desmoldeante (Frekote 770-NC) sobre la superficie del molde. A continuación, se colocó una capa de 250 x 250 mm de refuerzo de fibra de vidrio HexForce 1103 PLANO (gramaje 290 g/m²) en el molde. Este, posteriormente, se impregnó de forma manual con una mezcla de la resina epoxi y la AFD en las cantidades del Ejemplo 4 (9,65 g) con la ayuda de una brocha. Cuando se impregnó la fibra de vidrio, esta se cubrió con un film desmoldeante y luego se colocó una capa de tejido desaireante en la parte superior para absorber el exceso de resina y asegurar una presión al vacío adecuada. Por último, se sella con una bolsa de vacío y una manguera conectada a una bomba de vacío se une a la parte sellada. A continuación, se aplicó vacío al conjunto sellado para producir la compactación del mismo. Una vez que el aire se evacuó, se llevó a cabo el curado en un horno a 120 °C durante 2,5 horas y a 150 °C durante 2 horas más. El preimpregnado imperecedero obtenido se desmoldeó y se almacenó a temperatura ambiente sin más precauciones.

Ejemplo 7. Preparación de un composite epoxi multicapa mediante impregnación manual.

Se colocó una cinta de sellado en un molde cuadrado de cristal de 400 x 400 mm. Posteriormente, se pulverizó uniformemente un agente desmoldeante (Frekote 770-NC) sobre la superficie del molde. Una capa de fibra de vidrio HexForce 1103 PLANO (gramaje 290 g/m²) de 250 x 250 mm se colocó en el molde. Posteriormente, este se impregnó de forma manual con una mezcla de la resina epoxi y la AFD en las cantidades del Ejemplo 4 (9,65 g) con la ayuda de una brocha. Después, se colocó otra capa de fibra de vidrio de 250 x 250 mm y se repitió la misma operación hasta completar un total de 9 capas impregnadas. A continuación se aplicó un film desmoldeante y luego se aplicó una capa de tejido desaireante para absorber el exceso de resina de la parte superior y asegurar una presión al vacío adecuada. Por último, se selló con una bolsa de vacío y se unió a la parte sellada una manguera conectada a una bomba de vacío. A continuación, se aplicó vacío al conjunto sellado para producir la compactación del mismo. Una vez que el aire se evacuó, se llevó a cabo el curado en un horno a 120 °C durante 2,5 horas y a 150 °C durante 2 horas más.

Ejemplo 8. Procesado de un preimpregnado imperecedero epoxi en un composite laminado multicapa.

Varias láminas individuales de preimpregnado imperecedero preparadas de la forma descrita en el Ejemplo 6 se apilaron y procesaron mediante prensado en caliente a 200 °C y 100 bares durante 5 minutos. Se obtuvo un composite multicapa perfectamente compactado.

Ejemplo 9. Procesado de múltiples láminas fabricadas con una formulación de referencia epoxi/endurecedor en un laminado multicapa.

Como experimento de referencia, se prepararon 8 láminas individuales utilizando un endurecedor estándar de tipo amina (endurecedor XB 3473) y siguiendo el método de preparación descrito en el Ejemplo 6. A continuación, las 8 láminas se apilaron y procesaron mediante prensado en caliente a 200 °C y 100 bares durante 5 minutos. Se observó que las láminas no se compactaron para formar una sola pieza de composite, sino que permanecieron como láminas individuales.

Ejemplo 10. Caracterización mecánica de una pieza de composite fabricada a partir de preimpregnados epoxi imperecederos.

La caracterización mecánica de los composites laminados preparados como en los Ejemplos 7 y 8 se llevó a cabo mediante medición de resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, resistencia al impacto y resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS). Como se puede observar a partir de los resultados mostrados en la Tabla 1, las propiedades mecánicas del composite fabricado a partir de 8 láminas de preimpregnado imperecedero (Ejemplo 8) son comparables o ligeramente superiores a las obtenidas para el composite fabricado mediante impregnación manual de 8 fibras de refuerzo consecutivas (Ejemplo 7).

60

Tabla 1. Caracterización mecánica de laminados multicapa correspondientes a los ejemplos 7 y 8.

Ej.	Resistencia a compresión (MPa)		Resistencia a la cizalla interlaminar (MPa)		Resistencia a la flexión (MPa)		Resistencia al impacto (KJ/m ²)	
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
7	242	18	29.4	1.24	557	66	159.1	17.7
8	292	16	37.6	2.81	595	39	193.9	15.3

Ejemplo 11. Procesado de preimpregnados epoxi imperecederos en una pieza 3D

5

6 láminas de preimpregnado epoxi imperecedero de 50 x 120 mm del Ejemplo 6 se colocaron dentro de un molde precalentado con forma de zig-zag y se reprocesó a 200 °C y 100 bar durante 5 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo un composite 3D con forma de zig-zag.

10 Ejemplo 12. Reprocesado del composite epoxi multicapa en una pieza 3D

Una muestra de 50 x 60 mm del composite epoxi multicapa del Ejemplo 7 se colocó dentro de un molde precalentado con forma de zig-zag y se reprocesó a 200 °C y 100 bar durante 5 minutos. Posteriormente, el material reprocesado se enfrió a temperatura ambiente y se obtuvo un composite 3D con forma de zig-zag.

15

Ejemplo 13. Composite epoxi reprocesable basado en un refuerzo de fibra de carbono

Se colocó una cinta de sellado en un molde cuadrado de cristal de 400 x 400 mm. Posteriormente, se pulverizó uniformemente un agente desmoldeante (Frekote 770-NC) sobre la superficie del molde. Se colocó en el molde una capa de 350 x 270 mm de refuerzo de fibra de carbono HexForce 43199 PLANO (gramaje 200 g/m²) se colocó en el molde. Posteriormente, se impregnó de forma manual con una mezcla de la resina epoxi y la AFD en las cantidades del Ejemplo 4 (20 g) con la ayuda de una brocha. Cuando se impregnó el refuerzo de fibra de carbono, se cubrió con un film desmoldeante y luego con una capa de tejido desaireante, que se colocó en la parte superior para absorber el exceso de resina y asegurar una presión al vacío adecuada. Por último, se selló con una bolsa de vacío y se unió a la parte sellada una manguera conectada a una bomba de vacío se une a la parte sellada. A continuación, se aplicó vacío al conjunto sellado para producir la compactación del mismo. Una vez que el aire se evacuó, se llevó a cabo el curado en un horno a 120 °C durante 2,5 horas y a 150 °C durante 2 horas más.

El preimpregnado imperecedero obtenido se cortó en trozos más pequeños de 50 x 120 mm y se apilaron y procesaron 6 piezas de éste tamaño en una prensa caliente a 200 °C y 100 bares durante 5 minutos. Se obtuvo un composite multicapa perfectamente compactado. Finalmente, este composite multicapa se colocó dentro de un molde con forma de zig-zag precalentado y se reprocesó a 200 °C y 100 bares durante 5 minutos. Posteriormente, el material reprocesado se enfrió a temperatura ambiente y se obtuvo un composite 3D con forma de zig-zag.

35 Ejemplo 14. Composite epoxi reprocesable basado en una matriz epoxi que comprende una mezcla de resinas epoxi di- y tetra-funcionales

Se colocó una cinta de sellado en un molde cuadrado de cristal de 400 x 400 mm. Posteriormente, se pulverizó uniformemente un agente desmoldeante (Frekote 770-NC) sobre la superficie del molde. Se colocó en el molde una capa de 350 x 270 mm de refuerzo de fibra de carbono HexForce 43199 PLANO (gramaje 200 g/m²) se colocó en el molde. Posteriormente, se impregnó de forma manual con una mezcla de las resinas epoxi y la AFD en las cantidades del Ejemplo 5 (20 g) con la ayuda de una brocha. Cuando se impregnó el refuerzo de fibra de carbono, este se cubrió con un film desmoldeante y luego con una capa de tejido desaireante, que se colocó en la parte superior para absorber el exceso de resina y asegurar una presión al vacío adecuada. Por último, se selló con una bolsa de vacío y se unió a la parte sellada una manguera conectada a una bomba de vacío. A continuación, se aplicó vacío al conjunto sellado, el cual compactó por vacío. Una vez que el aire se evacuó, se llevó a cabo el curado en un horno a 120 °C durante 2,5 horas y a 150 °C durante 2 horas más.

El preimpregnado imperecedero monocapa obtenido se cortó en trozos más pequeños de 50 x 120 mm y se apilaron y procesaron 6 piezas de éste tamaño en una prensa caliente a 200 °C y 100 bares durante 5 minutos. Se obtuvo un composite multicapa perfectamente compactado. Finalmente, este composite multicapa se colocó dentro de un molde con forma de zig-zag precalentado y se reprocesó a 200 °C y 100 bares durante 5 minutos. Posteriormente, el material reprocesado se enfrió a temperatura ambiente y se obtuvo un composite 3D con forma de zig-zag.

Ejemplo 15. Reparación de piezas de composite que han sufrido delaminación

La delaminación es uno de los fallos más comunes en piezas de composite multicapa. Sin embargo, los composites termoestables actuales no se pueden reparar. Para estudiar la capacidad de reparación de piezas de composite de la presente invención, primero inducimos la delaminación en muestras fabricadas en el Ejemplo 7. Para inducir tal delaminación nos limitamos a usar las muestras en medidas de resistencia a la cizalla interlaminar. Después de realizar la medida, las muestras mostraron daños producidos por la delaminación. Posteriormente, las muestras dañadas fueron reparadas mediante prensado en caliente a 200°C y 50 bares durante 5 minutos. Después de ser reparadas, las muestras se ensayaron de nuevo utilizando el mismo test (ILSS) con el fin de caracterizar la eficiencia de reparación. Como se muestra en la Tabla 2, se observó una recuperación del 100% en la resistencia a la cizalla interlaminar, lo que significa que la eficiencia de la reparación fue del 100%.

Tabla 2. Valores de ILSS de muestras de composite originales y reparadas.

Ej.	Resistencia a la cizalla interlaminar inicial (MPa)		Resistencia a la cizalla interlaminar reparada (MPa)	
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
7	37.6	2.81	38.0	2.4

15

Ejemplo 16. Caracterización de la resistencia química del composite epoxi

Se estudió la resistencia química del composite epoxi del Ejemplo 6 y 7 en diferentes disolventes y agentes químicos. 6 muestras de preimpregnado epoxi imperecedero del Ejemplo 6 se sumergieron en diferentes disolventes o agentes químicos (NaOH 1N, HCl 1N, DMF, THF, tolueno y acetona). Después de 72 horas a temperatura ambiente todas las muestras permanecían inalteradas.

20

Ejemplo 17. Comportamiento mecano-crómico

Muestras de los composites epoxi de los Ejemplos 6 y 7 fueron golpeadas con un martillo. Se observó un cambio de color en el visible en el área dañada. Tal comportamiento mecano-crómico resulta ser reversible y desaparece en 3 horas.

25

Ejemplo 18. Recuperación del refuerzo del preimpregnado imperecedero mediante reducción química de la matriz epoxi

Una muestra del preimpregnado epoxi imperecedero del Ejemplo 6 se sumergió en una disolución de 2-mercaptoetanol (0,2 ml) en DMF (20 ml). El sistema se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 24 horas, después de lo cual la matriz epoxi se disolvió completamente. El refuerzo de fibra de vidrio se recuperó mediante secado en un horno a 100 °C con vacío durante 24 horas.

30

Ejemplo 19. Preparación de un composite multicapa epoxi de referencia mediante impregnación manual

Se colocó una cinta sellante en un molde de vidrio cuadrado de 400x400 mm. Después, se esprayó uniformemente la superficie del molde con un agente desmoldeante (Frekote 770-NC). Se colocó entonces en el molde una capa de fibra de vidrio HexForce 1103 PLAIN (gramaje 290 g/m²). Empleando una brocha, ésta se impregnó manualmente con una mezcla de resina epoxi y endurecedor XB3473 (2.6 g) usando una brocha. Posteriormente se aplicó una capa de 250x250 mm de fibra de vidrio y se repitió la misma operación hasta que se completaron un total de 9 capas impregnadas. Después se colocó una capa desmoldeante y, a continuación una capa de tejido absorbente ireante para eliminar el exceso de resina y garantizar la adecuada presión al vacío. Finalmente, se selló el sistema con una bolsa de vacío y se conectó a una bomba de vacío a través de una manguera. El sistema se compactó aplicando vacío. Una vez evacuado el aire, se procedió con el curado en horno a 120 °C durante 2.5 horas, y a 150 °C durante dos horas adicionales.

40

Ejemplo 20. Reprocesado en molde 3D de un composite multicapa obtenido con la resina epoxi de referencia

Una muestra 50 x 60 mm del composite epoxi multicapa obtenido a partir del preimpregnado del ejemplo 15, se colocó en un molde precalentado en forma de zig-zag, procesando la muestra a 200 °C y 100 bar de presión durante 5 minutos. En este caso no se obtuvo un composite con una forma 3D en zig-zag; en su lugar, el laminado se rompió.

45

50

Ejemplo 21. Reprocesado en molde 3D de un composite multicapa obtenido con la resina epoxi de referencia

Una muestra 50 x 60 mm del composite epoxi multicapa obtenido a partir del preimpregnado del ejemplo 19, se colocó en un molde precalentado en forma de zig-zag precalentado, procesando la muestra a 200 °C y 100 bares de presión durante 5 minutos. En este caso no se obtuvo un composite con una forma 3D en zig-zag; en su lugar, el laminado se rompió.

Ejemplo 22. Reprocesado del laminado de la invención triturado

10 Se trituró un composite epoxi multicapa según el ejemplo 7 empleando un molino Pulverisette 19 hasta obtener un polvo fino. Se colocaron 42 gramos de este polvo en un molde cuadrado de 150x150 mm, y se prensaron a 210 °C y 100 bares durante 3 minutos. Tras este proceso, se obtuvo un composite cuadrado totalmente compacto.

Ejemplo 23. Reprocesado del laminado de referencia triturado

15 Se trituró un composite epoxi multicapa de referencia como en el Ejemplo 19, empleando un molino Pulverisette 19 hasta obtener un polvo fino. Se colocaron 42 gramos de este polvo en un molde cuadrado de 150x150 mm, y se prensaron a 210 °C y 100 bar durante 3 minutos. Tras este proceso se obtuvo un polvo.

20 REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

US2013/300020

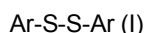
REIVINDICACIONES

1. Un composite termoestable termomecánicamente reprocesable

5 (I) una fase de refuerzo que comprende fibras, esta fase estando en un porcentaje en volumen comprendido entre el 25 y el 70% con respecto al volumen total del composite, y
 (II) una fase matriz que se encuentra en un porcentaje en volumen comprendido entre el 30 y el 75% con respecto al volumen total del composite,
 siendo la suma de los volúmenes de las dos fases que forman el composite 100%, y

10 en el que la fase matriz comprende una resina epoxi curada en un porcentaje comprendido entre el 50-100% en peso con respecto al peso total de la fase matriz, y la resina epoxi curada siendo obtenible por:

15 (A) mezclar una resina funcionalizada con grupos epoxi, con una funcionalidad igual o superior a 2 con un agente de reticulación de fórmula (I)

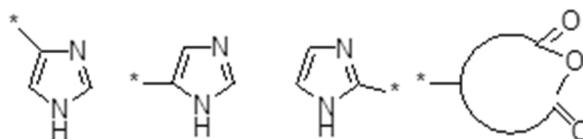


donde

20 Ar significa un sistema de anillos de entre 5 a 14 átomos de carbono, el sistema comprendiendo entre 1-3 anillos, donde:

los anillos están saturados, parcialmente insaturados, o aromáticos; a condición de que al menos un anillo sea aromático,

25 los anillos están aislados, parcial o totalmente fusionados, al menos uno de los átomos de carbono que forman el radical arilo está sustituido por un radical funcional-epóxido reactivo, seleccionado del grupo que consiste en: -NHR₁₀, NH-NHR₁₀, -CO-NH-NHR₁₀, -COOH, -SH, -OH, -CO-NHR₁₀, -NCN-NH-NHR₁₀,



30 en el que el asterisco indica el átomo de carbono a través del que se une el radical reactivo epóxido al sistema de anillos

35 y los átomos de carbono restantes están opcionalmente sustituidos por uno o más radicales seleccionados independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₂₀)alquilo, (C₅-C₁₄)arilo, -OR₂, -(CO)R₃, -O (CO)R₄, -(SO)R₅, -NH-CO-R₆, -COOR₇, -NR₈R₉, -NO₂ y halógeno;

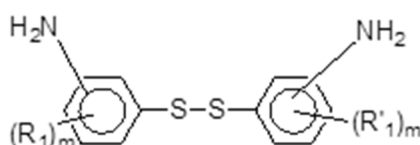
R₂ a R₁₀ son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en: -H, (C₁-C₂₀)alquilo, y fenilo;

40 Ar está unido al átomo de -S a través de un anillo aromático, y la relación molar entre los grupos epóxido de la resina funcionalizada con grupos epoxi y los radicales funcionales reactivos con epóxido del agente de reticulación de fórmula (I) está comprendida entre la estequiométrica y un exceso de dos veces del grupo funcional epóxido reactivo, y

45 (B) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C, realizándose este paso en ausencia de catalizador.

2. El composite de la reivindicación 1, en el que el radical funcional epóxido reactivo es -NH₂, y la relación molar está comprendida entre 2:1 y 1:1.

3. El composite de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el agente de reticulación es uno de fórmula (II)



donde

R_1 y R_1' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, (C₁-C₂₀)alquilo, (C₅-C₁₄)arilo, -OR₂, -(CO)R₃, -O(CO)R₄, -(SO)R₅, -NH-CO-R₆, -COOR₇, -NR₈R₉, -NO₂ y halógeno;

R_2 a R_9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, (C₁-C₂₀)alquilo, y (C₅-C₁₄)arilo; y

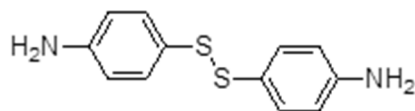
m es 4.

10

4. El composite de la reivindicación 3, en el que los radicales -NH₂ están en la posición -para.

5. El composite de la reivindicación 4, en el que el agente de reticulación es uno de fórmula (III):

15



bis(4-aminofenil)disulfuro

(III)

20 6. El composite de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina funcionalizada con grupos epoxi es una resina epoxi difuncional o una mezcla que comprende una o más resinas epoxi difuncionales.

7. El composite de la reivindicación 6, en el que la resina epoxi es una mezcla que consiste en dos resinas epoxi difuncionales.

25

8. El composite de la reivindicación 6, en el que la resina epoxi es una mezcla que consiste en dos resinas epoxi difuncionales y una resina epoxi tetrafuncional.

9. El composite de cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en el que la mezcla comprende una resina epoxi bisfenol.

30

10. El composite de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las fibras de la fase de refuerzo se seleccionan del grupo que consiste en: vidrio, carbono, aramida, lino, y combinaciones de los mismos.

11. El composite de la reivindicación 10, en el que el material fibroso es de vidrio o de fibra de carbono.

35

12. Un preimpregnado imperecedero que comprende una capa de material de refuerzo impregnado parcialmente o totalmente con una resina epoxi completamente curada, en el que:

la capa de material de refuerzo comprende fibras, y

40

la resina epoxi curada es obtenible

(i) mezclando la resina funcionalizada con grupos epoxi con una funcionalidad igual o superior a 2 con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-9, en una relación molar entre los grupos epóxido de la resina epoxi y los radicales funcionales reactivos al epóxido del agente de reticulación de fórmula (I) comprendida entre la estequiométrica y un exceso de dos veces del grupo funcional epóxido reactivo;

45 y

(ii) curando la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza el valor máximo de T_g.

13. Un preimpregnado imperecedero que comprende una capa de material de refuerzo que está impregnada parcialmente o totalmente con una resina epoxi parcialmente curada, en el que:

50

la capa de material de refuerzo comprende fibras, y

la resina epoxi curada es obtenible mediante

55

(i) mezclando la resina funcionalizada con grupos epoxi con una funcionalidad igual o superior a 2 con un agente de reticulación de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-9, en una relación molar entre los grupos epóxido de la resina epoxi y los radicales funcionales reactivos al epóxido del agente de reticulación de fórmula (I) comprendida entre la estequiométrica y un exceso de dos veces de grupo funcional epóxido reactivo; y

(ii) curando la mezcla a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza un valor de Tg que es igual o superior a 10 °C pero inferior a la máxima Tg.

14. Un procedimiento para la fabricación de un composite como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-11,
5 comprendiendo el procedimiento:

(a) mezclar la resina funcionalizada con grupos epoxi con el agente de curación de fórmula (I) donde la relación molar entre los grupos epóxido de la resina epoxi y los radicales funcionales reactivos al epóxido del agente de reticulación de fórmula (I) es entre estequiométrica y un exceso de dos veces del grupo funcional epóxido reactivo;

10

(b) impregnar una fase de refuerzo con la mezcla de reacción de la etapa (a); y

(c) curar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 200 °C durante un período de tiempo tal que la resina alcanza al menos el 50% del valor máximo de la Tg, aplicando presión opcionalmente, o,
15 alternativamente

(d) montar varias capas de preimpregnados imperecederos como se define en la reivindicación 12, y

(e) aplicar calor y presión; o, alternativamente,

20

(f) montar varias capas de preimpregnado imperecedero como se define en la reivindicación 13, y

(g) curar aplicando calor y presión durante un período de tiempo tal que la resina alcanza el valor máximo de Tg.

25 15. Un artículo de fabricación hecho de un composite como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-11 o de un preimpregnado imperecedero como se define en cualquiera de las reivindicaciones 12-13.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden
5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 20130300020 A [0006] [0012]
- WO 2009035403 A [0007]
- US 2013300020 A [0279]