

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 038**

51 Int. Cl.:

B29K 31/00 (2006.01)

B29C 43/18 (2006.01)

B29K 105/08 (2006.01)

B29K 309/08 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2014** **E 14290355 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3026076**

54 Título: **Preimpregnado en polvo de éster vinílico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2019

73 Titular/es:

POLYNT COMPOSITES FRANCE (100.0%)
Route d'Arras
62320 Drocourt, FR

72 Inventor/es:

FOUSSARD, THIERRY;
DARBY, PAUL;
HERMAN, SERGE y
DHERSIN, CHRISTINE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 705 038 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

Preimpregnado en polvo de éster vinílico.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a fibras de refuerzo recubiertas con resina.

Antecedentes

10 El sector de materiales compuestos estructurales en volumen está dominado por resinas de poliéster insaturadas (UPR) reforzadas con fibra de vidrio, y conocidas comúnmente como GRP (poliéster reforzado con fibra de vidrio). El diluyente reactivo para la resina es invariablemente estireno, que está sometándose a medidas reguladoras más rigurosas, particularmente límites de exposición ocupacional en el lugar de trabajo. Esto ha conducido a que los proveedores y procesadores de resina busquen soluciones alternativas al estireno. Un primer enfoque ha implicado la utilización de monómeros aromáticos de vinilo alternativos tales como viniltolueno y divinilbenceno. Sin embargo, el estado regulatorio de estas sustancias no es drásticamente diferente de el del estireno. Un segundo enfoque ha sido la utilización de monómeros de metacrilato tipificados por dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de trietilenglicol y metacrilato de hidroxipropilo. Presiones de vapor inferiores de estos metacrilatos significan que las emisiones en la atmósfera del lugar de trabajo son mucho menores que las del estireno. Sin embargo, esta ventaja se contrarresta por las posibles propiedades de sensibilización de la piel de estas sustancias.

25 Hay muchos procesos de conversión diferentes para la producción de piezas de materiales compuestos estructurales. El método elegido depende de una variedad de factores tales como: número de piezas que van a producirse, tamaño de la pieza, requisito estructural y velocidad de producción deseada. Pueden lograrse altas velocidades de producción con moldeo en prensa caliente en donde la resina se convierte en primer lugar en un "preimpregnado": un refuerzo preimpregnado con resina. En la técnica, preimpregnado es un término para fibras de material compuesto "preimpregnadas". Para el moldeo en prensa caliente estos preimpregnados se tipifican mediante compuesto de moldeo en masa (DMC) y compuesto de moldeo en lámina (SMC).

El documento JP2009235175 divulga un material de base para una preforma que comprende un material de base de fibras de refuerzo de tipo lámina y un polvo de resina de aglutinante termoendurecible.

35 El documento US2012261060 divulga un preimpregnado que comprende una resina de éster vinílico, un procedimiento para preparar un preimpregnado que comprende una etapa de fijación y también un procedimiento para preparar un material compuesto a partir de un preimpregnado que comprende colocar el preimpregnado en un molde calentar a 120°C.

40 El documento WO9222603 (DSM) divulga un producto semiterminado que consiste en un material fibroso y en una resina termoendurecible prácticamente en polvo que presenta una temperatura de transición vítrea por encima de 35°C, una temperatura de curado al menos 40°C mayor que la temperatura de transición vítrea y una viscosidad de menos de 5000 Pa.s a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de curado, estando las partículas de resina parcialmente fusionadas y parcialmente en contacto con el material fibroso. Todos los ejemplos dependen de una única composición basada en un poliéster insaturado, sin embargo requieren la utilización de al menos un diluyente, concretamente cianurato de trialilo (un monómero copolimerizable de alto punto de ebullición); se realizó el curado a 150°C.

50 Por tanto, existe la necesidad de una composición libre de monómeros que pueda curarse a una temperatura de tan sólo 80°C.

El sujeto de la invención actual es un concepto de preimpregnado nuevo que utiliza una resina en polvo reduciendo de ese modo drásticamente las emisiones volátiles en el lugar de trabajo de sustancias potencialmente problemáticas y los posibles problemas de sensibilización de la piel. Además, la invención presenta beneficios de procesamiento y productividad significativos.

Sumario de la divulgación

60 La base de la divulgación es una resina termoendurecible sólida que es éster vinílico (una resina producida por la apertura de anillo de una resina epoxídica con un ácido monocarboxílico insaturado). El éster vinílico tal como se utiliza en la presente memoria incluye ésteres vinílicos puros y combinaciones de ésteres vinílicos (que difieren en su peso molecular, tipo químico del epoxi y/o ácido). Cada éster vinílico debe presentar el equilibrio apropiado de Tg y viscosidad en estado fundido. La resina se produce en equipo estándar mediante procesamiento estándar. Sin embargo, la resina no se rebaja con estireno o con cualquier otro diluyente.

65 La resina sólida se tritura entonces mecánicamente o se microniza en un procedimiento cuidadosamente

controlado para producir un polvo con un tamaño de partícula y una distribución de tamaño de partícula dependientes de la aplicación prevista. Normalmente, según una realización preferida de la invención tal como se describe a continuación, el polvo presentaría un 80% en volumen de partículas entre 20 y 100 μm , y el 99% entre 0.5 y 100 μm , tal como se determina según la norma ISO 13320 (2009).

5 En este punto pueden incorporarse el iniciador del curado y cualquier aditivo deseado mediante un procedimiento de mezclado, preferentemente mediante mezclado en seco. El tamaño y la distribución de las partículas que van a mezclarse en seco deben ser esencialmente las mismas. Los aditivos incluyen cargas, modificadores de superficie, pigmentos y posiblemente aditivos intumescentes o retardantes del fuego.

10 El polvo se utiliza entonces para impregnar el refuerzo de fibras que puede estar en forma de fibras sueltas, o de un material no tejido o tejido. La impregnación puede ser mediante un procedimiento de colada simple, mediante pulverización o mediante un procedimiento electrostático.

15 La resina en polvo puede fijarse entonces en su lugar mediante un procedimiento de calentamiento corto tal como colocación en un horno o exposición radiante. La temperatura y duración de la etapa de calentamiento se mantienen a un mínimo para garantizar que las partículas se adhieran a las fibras sin reticulación excesiva.

20 El preimpregnado así obtenido puede ahora almacenarse, transportarse o ser utilizado por un procesador para producir un componente estructural. Hay una cantidad mínima de reticulación inevitable durante la etapa de fijación, lo que puede presentar la ventaja de aumentar la T_g justo lo suficiente como para permitir el almacenamiento del preimpregnado a temperatura ambiente.

25 **Aplicaciones**

El concepto, concretamente el recubrimiento de fibras de refuerzo con resina, con origen en forma de polvo, se ideó por primera vez como alternativa a las UPR utilizadas en procedimientos en molde abierto tales como moldeo manual y moldeo por proyección. El beneficio obvio es la eliminación de emisiones de estireno en el lugar de trabajo. Las partes que pueden producirse pueden variar en tamaño, forma y grosor. Los sectores son el marino, construcción e industrial.

30 Las piezas de materiales compuestos estructurales están a menudo 'recubiertas con gel'. El recubrimiento de gel ("*Gel Coat*") es el componente que proporciona la capa decorativa y protectora de la pieza. El procedimiento de recubrimiento con gel puede ser la fuente de las altas emisiones de estireno. El concepto de preimpregnado en polvo puede utilizarse para reemplazar al recubrimiento de gel. En tales casos se impregna un tejido o velo de vidrio con resina en polvo, iniciador, pigmento y cargas opcionales. El velo impregnado se coloca en el molde calentado para promover el curado, y entonces puede construirse la pieza de material compuesto bien mediante la colocación de capas de preimpregnado en polvo o bien mediante resinas y refuerzos convencionales. Se cree que este concepto es particularmente adecuado para las estructuras de material compuesto delgadas y planas utilizadas como paneles de aislamiento, por ejemplo, en transporte refrigerado.

35 Muchas aplicaciones de materiales compuestos en los sectores de la construcción y del transporte requieren propiedades retardantes del fuego. Convencionalmente esto se ha hecho incluyendo compuestos de halógeno en la formulación de resina o mediante la adición de carga de hidróxido de aluminio. El primer enfoque ha presentado la desventaja de una alta emisión de humo en caso de fuego; adicionalmente, muchos de estos compuestos de halógeno están examinándose con REACH (REACH es la regulación sobre registro, evaluación, autorización y restricción de productos químicos de la Unión Europea). El problema del segundo enfoque es que altos niveles de la carga hacen que la resina líquida sea difícil de procesar. Sin embargo, se ha demostrado que el concepto de preimpregnado en polvo utilizando una combinación de polvo de resina con aditivos intumescentes y cargas produce un material compuesto intumescente altamente eficaz. Se cree que esto es particularmente adecuado para aplicaciones en material rodante ferroviario.

45 El concepto "compuesto de moldeo en lámina" se introdujo anteriormente. Los compuestos actuales utilizan resinas líquidas a base de estireno, aunque se han detectado en el mercado algunos productos que utilizan un diluyente de metacrilato. El concepto de preimpregnado en polvo permite la eliminación de estireno y de cualquier otro diluyente, mayores contenidos en fibras y, por tanto, mayor resistencia estructural.

50 Los preimpregnados también existen con resina epoxídica, generalmente para altos requisitos estructurales. Las restricciones en su utilización incluyen un alto coste, una corta vida útil de almacenamiento y la necesidad de ciclos de curado relativamente largos y altas temperaturas de procesamiento. La invención ofrece mejoras significativas en cada uno de estos parámetros. Se prevé que los productos serían principalmente adecuados para aplicaciones industriales y de tiempo libre.

60

Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a un preimpregnado en polvo que comprende como única resina una resina de éster vinílico libre de monómeros y diluyentes reactivos, presentando la resina una Tg en el intervalo comprendido entre -5 y +30°C, tal como se determina según la norma ISO 11357-2:2013, y una viscosidad en estado fundido a 100°C en el intervalo comprendido entre 2 y 75 dPa.s, tal como se determina utilizando un viscosímetro de cono y placa estándar.

10 La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar un preimpregnado en polvo según la invención, que comprende una etapa de fijación que consiste en calentar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 70 y 100°C, preferentemente entre 70 y 95°C, lo más preferentemente entre 70 y 90°C, preferentemente durante de 3 a 7 minutos, más preferentemente durante aproximadamente 5 minutos.

15 La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un material compuesto a partir de un preimpregnado en polvo según la invención, que comprende colocar el preimpregnado en un molde y calentar el preimpregnado, en el que la etapa de calentamiento consiste en calentar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 70 y 120°C, preferentemente entre 75 y 100°C, más preferentemente entre 80 y 90°C.

20 Descripción

La base de la invención es una resina termoendurecible sólida que es éster vinílico. La resina se produce en equipo estándar mediante procesamiento estándar. Sin embargo, la resina no se rebaja en estireno o cualquier otro diluyente. El intervalo y los tipos de formulación los conoce bien un experto en la materia.

25 Un éster vinílico es una resina producida por la apertura de anillo de una resina epoxídica con un ácido monocarboxílico insaturado. Es una resina termoendurecible.

30 Normalmente la resina epoxídica se basa en bisfenol A (peso equivalente 180 - 500) y el ácido monocarboxílico es ácido metacrílico. También pueden utilizarse ácido acrílico y derivados. También pueden utilizarse resinas epoxídicas de novolaca y combinaciones de resinas epoxídicas de bisfenol A y novolaca.

Normalmente los constituyentes se hacen reaccionar en la razón de 1 equivalente de resina epoxídica con respecto a 1 mol de ácido.

35 Un ejemplo de éster vinílico es metacrilato de glicidilo de bisfenol A, obtenido haciendo reaccionar resina epoxídica de bisfenol A con ácido metacrílico.

40 Esencialmente, lo que es crítico en la solicitud actual es equilibrar la Tg con la viscosidad en estado fundido. La Tg de la resina debe estar en el intervalo comprendido entre -5 y +30°C, preferentemente entre +5 y +25°C, lo más preferentemente entre +10 y +20°C, tal como se determina según la norma ISO 11357-2:2013. La viscosidad en estado fundido a 100°C debe estar en el intervalo comprendido entre 2 y 75 dPa.s, preferentemente de 10 a 25 dPa.s tal como se determina utilizando un viscosímetro de cono y placa estándar.

45 La resina debe convertirse en un polvo. Esto puede hacerse mediante trituradoras mecánicas o micronizadores impulsados por aire tales como molinos de chorro, que funcionan a una temperatura inferior a la Tg. El intervalo de tamaño de partícula preferido se logra o bien mediante clasificación en el procedimiento o tratamientos posteriores al procedimiento tales como tamizado. Un intervalo amplio de tamaño de partícula promedio (d50) sería de 10 - 30 µm. Normalmente, el polvo presentaría un 80% en volumen de partículas entre 20 y 100 µm, y el 99% entre 0.5 y 100 µm tal como se determina según la norma ISO 13320 (2009).

50 El polvo debe almacenarse a una temperatura inferior a su Tg.

55 En este punto se incorporan aditivos mediante un procedimiento de mezclado o recubrimiento (todavía a una temperatura inferior a la Tg) e incluirán el iniciador (o iniciadores) del curado y otros aditivos deseados tales como cargas, modificadores de superficie, pigmento y posiblemente aditivos intumescientes y retardantes del fuego. Los iniciadores de curado o catalizadores los conoce bien un experto en la materia y son normalmente peróxidos orgánicos; la temperatura de semivida de 1 hora está preferentemente por debajo de 100°C, más preferentemente por debajo de 85°C, lo más preferentemente por debajo de 70°C. Los iniciadores pueden combinarse con uno o más aceleradores o promotores, normalmente compuestos de cobalto y aminocompuestos; por regla general, estos pueden reducir la temperatura de curado de 10 a 20°C. Las cargas podrían servir para extender la composición de resina, tal como carbonato de calcio, o para conferir beneficios de rendimiento, tales como hidróxido de aluminio (propiedades retardantes del fuego). Los modificadores de superficie podrían ejemplificarse mediante estearatos de metal; son útiles para conservar la integridad de las partículas de resina durante el almacenamiento.

65

La mezcla en polvo se utiliza entonces para impregnar el refuerzo de fibras que puede estar en forma de fibras sueltas, o de un material no tejido o tejido. Es necesario que las fibras sean compatibles con la resina de éster vinílico, y son por tanto preferentemente fibra de vidrio, más preferentemente seleccionadas de entre vidrio E y vidrio S. La impregnación puede ser por medio de un procedimiento de colada simple, mediante pulverización o preferentemente mediante un procedimiento electrostático. El procedimiento elegido depende de la aplicación prevista. Por ejemplo, se sabe que el procedimiento electrostático proporciona una distribución particularmente eficaz y homogénea de las partículas de resina, y por tanto es muy adecuado para altos requisitos estructurales. Un ejemplo de un procedimiento electrostático eficaz de este tipo se proporciona en el documento EP 1 998 953 B1.

La mezcla de resina en polvo debe fijarse entonces en su lugar mediante un procedimiento de calentamiento corto tal como colocación en un horno, exposición radiante o calandrado. El objetivo de esto no es curar la composición de resina, sino fijar las partículas de resina a las fibras. El procedimiento tendría lugar normalmente entre 70 - 100°C, preferentemente 70 - 95°C, lo más preferentemente 70-90°C, normalmente durante 3 a 7 minutos, preferentemente 5 minutos aproximadamente.

El preimpregnado en polvo puede ahora almacenarse, transportarse o utilizarse en un procesador para producir un componente estructural o semiestructural en un procedimiento que comprende colocar el preimpregnado según la invención en un molde y calentar el preimpregnado, en el que la etapa de calentamiento consiste en calentar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 70 y 120°C, preferentemente entre 75 y 100°C, más preferentemente entre 80 y 90°C.

Ejemplos

La temperatura de transición vítrea T_g se determina mediante el método según la norma ISO 11357-2:2013.

La viscosidad en estado fundido se determina utilizando un viscosímetro de cono y placa estándar.

La distribución de tamaño de partícula se determina mediante difracción de láser, basándose en la teoría de dispersión de Mie. Es una teoría establecida, cubierta por la norma 1'ISO13320 (2009).

Ejemplo 1A: Síntesis de éster vinílico de bisfenol A

Se cargaron 146 g de resina epoxídica de bisfenol A (peso equivalente 182 - 192) y 653 g de resina epoxídica de bisfenol A (peso equivalente 450 - 500) en un matraz Quickfit de 2 litros equipado con agitador, reflujo, enfriamiento, rociadores de aire y nitrógeno. A esto se le añadieron 0.3 g de toluhidroquinona y 3 g de catalizador de 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol (Ancamine K54). Se calentó suavemente la mezcla hasta 110°C cuando se cargaron 200 g de ácido metacrílico a una velocidad tal como para mantener la temperatura por debajo de 115°C. Se mantuvo entonces la mezcla a 115°C hasta que se logró un índice de acidez por debajo de 8 mg de KOH/g. Se vertió la mezcla en una bandeja de aluminio y se permitió que se enfriara y solidificara.

Ejemplo 1B: Síntesis de éster vinílico de epoxi-novolaca

Se cargaron 175 g de resina epoxídica de bisfenol A (peso equivalente 182 - 192) y 480 g de epoxi-novolaca (peso equivalente 170 - 180) en un matraz Quickfit de 2 litros equipado con agitador, reflujo, enfriamiento, rociadores de aire y nitrógeno. A esto se le añadieron 0.2 g de toluhidroquinona y 3.5 g de catalizador de 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol (Ancamine K54). Se calentó suavemente la mezcla hasta 100°C cuando se cargaron 330 g de ácido metacrílico a una velocidad tal como para mantener la temperatura por debajo de 110°C. Se mantuvo entonces la mezcla a 115°C hasta que se logró un índice de acidez por debajo de 13 mg de KOH/g. Se vertió la mezcla en una bandeja de aluminio para enfriar y luego se transfirió a un congelador.

Ejemplo 2A: Polvo de éster vinílico de bisfenol A

Se molió mecánicamente el sólido del ejemplo 1A hasta dar gránulos de 2 - 5 mm de diámetro. Se realizaron las siguientes operaciones en un clima de laboratorio controlado a 15°C. Se convirtieron los gránulos en un polvo en una mezcladora Waring. Se redujo adicionalmente la temperatura mediante la introducción de hielo seco en la cámara de la mezcladora. Se tamizó el polvo resultante para producir 1,000 g de mezcla < 100 μm. A esto se le añadieron 20 g de estearato de calcio en un procedimiento de combinación a baja cizalladura.

Características: T_g = 17°C, viscosidad en estado fundido a 80°C > 100 dPa.s, viscosidad en estado fundido a 100°C = 49 dPa.s, distribución de tamaño de partícula:

d10	d50	d90	d100
3 μm	14 μm	42 μm	96 μm

Al polvo se le añadieron entonces 10 g de sílice pirogénica y 15 g de iniciador Perkadox 16 peroxidicarbonato de

(di(4-terc-butilciclohexilo), temperatura de semivida de 1 hora 64°C) en el procedimiento de mezclado a baja cizalladura. Se almacenó el polvo por debajo de la Tg.

Ejemplo 3A: Polvo de éster vinílico de bisfenol A

Se repitió el ejemplo 2A, reemplazando Perkadox 16 por Perkadox L DFG (peróxido de dibenzoilo, temperatura de semivida de 1 hora de 91°C). Se almacenó el polvo por debajo de la Tg.

Ejemplo 2B: Polvo de éster vinílico de epoxinovolaca

Se repitió el ejemplo 2A con el sólido del ejemplo 1B y en una cabina de laboratorio controlada a -15°C.

Características (antes de la adición del iniciador): Tg = -4°C, viscosidad en estado fundido a 80°C 6 dPa.s, viscosidad en estado fundido a 100°C 2 dPa.s. Distribución de tamaño de partícula: no determinada (la Tg es demasiado baja).

Ejemplo 4A: Preimpregnado en polvo

Se cortó un fieltro de refuerzo de vidrio que comprende biaxial (45/45°) de peso 800 g/m² y un fieltro de hilos cortados de 200 g/m² en secciones de 15 x 15 cm. Se colocó una sección en la cámara de un impregnador electrostático D-Preg tal como se describe en el documento EP 1 998 953 B1. Se aplicó al fieltro una cantidad (30 g) del polvo descrito en el ejemplo 3A y tomada directamente del congelador, luego se sometió a impregnación tal como se describe en el documento EP 1 998 953 B1. Se fijó el polvo en su lugar mediante colocación en un horno a 90°C durante 5 minutos, para producir pliegos de preimpregnado de 15 x 15 cm.

Ejemplo 4B: Preimpregnado en polvo

Se cortó un fieltro de combinación de refuerzo de vidrio que comprende una capa tejida biaxial (45/45°) de 800 g/m² y una capa de hilos cortados de 200 g/m² en secciones de 15 x 15 cm. Se colocó una sección en la cámara de un impregnador electrostático D-Preg tal como se describe en el documento EP 1 998 953 B1. Se aplicó al fieltro una cantidad (30 g) del polvo descrito en el ejemplo 2B y tomada directamente del congelador, luego se sometió a impregnación tal como se describe en el documento EP 1 998 953 B1. Se fijó el polvo en su lugar mediante colocación en un horno a 70°C durante 5 minutos, para producir pliegos de preimpregnado de 15 x 15 cm.

Ejemplo 5A: Piezas moldeadas de preimpregnado en polvo

Se colocaron dos pliegues del preimpregnado producido en el ejemplo 4A uno encima del otro, en la misma orientación, en un molde de metal y se aplicó una presión de un bar a 120°C. Se desmoldeó la pieza tras 10 minutos y se encontró que presentaba una resistencia a la flexión de 215 MPa y un módulo de 10.2 GPa.

Ejemplo 5B: Piezas moldeadas de preimpregnado en polvo

Se colocaron dos pliegues del preimpregnado producido en el ejemplo 4B uno encima del otro, en la misma orientación, en un molde de metal y se aplicó una presión de un bar a 80°C. Se desmoldeó la pieza tras 10 minutos.

Ejemplo 6: Polvo de éster vinílico intumescente

Se mezclaron los siguientes polvos:

- 100 g del polvo producido en 3A
 - 100 g de polifosfato de amonio (FR cros 484 de Budenheim)
 - 50 g de melamina (Melafine de OCI)
 - 50 g pentaeritritol (Charmor PM40 de Perstorp)
- Distribución de tamaño de partícula: d₅₀ = 25 μm, d₉₀ = 100 μm

Ejemplo 7: Preimpregnado intumescente

Se cortó un fieltro de combinación de refuerzo de vidrio que comprende una capa tejida biaxial (45/45°) de 800 g/m² y una capa de hilos cortados de 200 g/m² en secciones de 15 x 15 cm. Se colocó una sección en la cámara de un impregnador electrostático D-Preg tal como se describe en el documento EP 1 998 953 B1. Se aplicó al fieltro una cantidad (90 g) del polvo descrito en el ejemplo 6 y tomada directamente del congelador, luego se sometió a impregnación tal como se describe en el documento EP 1 998 953 B1. Se fijó el polvo en su lugar mediante colocación en un horno a 90°C durante 5 minutos, para producir pliegos de preimpregnado de 15 x 15 cm.

Ejemplo 8: Piezas moldeadas intumescentes

5 Se colocaron dos pliegues del preimpregnado producido en el ejemplo 7 uno encima del otro, en la misma orientación, en un troquel de metal y se aplicó una presión de 100 bar (10 MPa) a 120°C. Se desmoldeó la pieza tras 14 minutos. En una simulación de la prueba de Epiradiateur (norma NFP 92-501), los paneles mostraron un efecto intumescente pronunciado.

10 Ninguno de los ejemplos anteriores contiene estireno o cualquier otro monómero copolimerizable en el polvo o sus derivados. Esto contrasta con el documento WO9222603 en donde en cada ejemplo está presente cianurato de trialilo. Este monómero se clasifica como perjudicial y peligroso para el medio ambiente.

15 La temperatura de procesamiento para las piezas moldeadas producidas en los ejemplos anteriores está en el intervalo comprendido entre 80 y 120°C. Esto contrasta con 150°C para los ejemplos facilitados en el documento en WO9222603. La capacidad de utilizar una temperatura de procesamiento inferior representa un beneficio significativo para los procesadores.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Preimpregnado en polvo que comprende como única resina una resina de éster vinílico libre de monómeros y diluyentes reactivos, presentando la resina una Tg en el intervalo comprendido entre -5 a +30°C, tal como se determina según la norma ISO 11357-2:2013, y una viscosidad en estado fundido a 100°C en el intervalo comprendido entre 2 y 75 dPa.s, tal como se determina utilizando un viscosímetro de cono y placa estándar.
- 10 2. Preimpregnado en polvo según la reivindicación 1, en el que la resina de éster vinílico presenta una Tg en el intervalo comprendido entre +5 y +25°C, preferentemente entre +10 y +20°C.
- 15 3. Preimpregnado en polvo según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina de éster vinílico presenta una viscosidad en estado fundido a 100°C en el intervalo comprendido entre 10 y 25 dPa.s.
- 20 4. Preimpregnado en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende uno o más iniciadores de curado, preferentemente seleccionados de entre los peróxidos orgánicos, que presentan una temperatura de semivida de 1 hora preferentemente por debajo de 100°C, más preferentemente por debajo de 85°C, lo más preferentemente por debajo de 70°C.
- 25 5. Preimpregnado en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo de cargas, modificadores de superficie, pigmento, retardantes del fuego, aditivos intumescentes, y mezclas de los mismos.
- 30 6. Preimpregnado en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la resina de éster vinílico es una resina producida por la apertura de anillo de una resina epoxídica con un ácido monocarboxílico insaturado.
- 35 7. Preimpregnado en polvo según la reivindicación 6, en el que la resina epoxídica es una resina epoxídica de bisfenol A.
- 40 8. Preimpregnado en polvo según la reivindicación 6 o 7, en el que el ácido monocarboxílico insaturado es ácido metacrílico.
- 45 9. Preimpregnado en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unas fibras seleccionadas de entre el grupo que consiste en fibras sueltas, tejidos no tejidos y tejidos tejidos.
10. Procedimiento para preparar un preimpregnado en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de fijación que consiste en calentar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 70 y 100°C, preferentemente entre 70 y 95°C, lo más preferentemente entre 70 y 90°C, preferentemente durante de 3 a 7 minutos, más preferentemente durante aproximadamente 5 minutos.
11. Procedimiento para preparar un preimpregnado en polvo según la reivindicación 10, en el que el polvo utilizado presentaría el 80% en volumen de partículas entre 20 y 100 μm, y el 99% entre 0.5 y 100 μm, tal como se determina según la norma ISO 13320 (2009).
12. Procedimiento para preparar un material compuesto a partir de un preimpregnado en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende colocar el preimpregnado en un molde y calentar el preimpregnado, en el que la etapa de calentamiento consiste en calentar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 70 y 120°C, preferentemente entre 75 y 100°C, más preferentemente entre 80 y 90°C.