

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 457**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2011** **PCT/GB2011/050597**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011** **WO11117643**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011** **E 11712656 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 2553004**

54 Título: **Materiales compuestos**

30 Prioridad:

26.03.2010 GB 201005103

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

02.03.2020

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road, Duxford
Cambridgeshire CB22 4QB, GB

72 Inventor/es:

WHITER, MARK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 745 457 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

Materiales compuestos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a materiales compuestos, en particular materiales preimpregnados y semiimpregnados curables.

Antecedentes

- 10 Los materiales compuestos presentan ventajas bien documentadas sobre los materiales de construcción tradicionales, en particular proporcionando propiedades mecánicas excelentes a densidades del material muy bajas. Como resultado, el uso de dichos materiales es cada vez más frecuente y sus campos de aplicación varían desde «industrial» y «ocio y deportes» a componentes aeroespaciales de alto rendimiento.

Los materiales preimpregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnadas en resina tal como resina epoxídica, se usan extensamente en la generación de dichos materiales compuestos. Típicamente, «se inmoviliza» una serie de recubrimientos de dichos materiales preimpregnados como se desea y se cura el material laminar resultante, típicamente por exposición a temperaturas elevadas, para producir un material laminar compuesto curado.

- 15 Un tipo particular de material preimpregnado es el denominado material semiimpregnado, que implica que la disposición de fibras solo está parcialmente impregnada en resina, dejando una porción de la disposición de fibras en estado «seco».

Dichos materiales semiimpregnados pueden proporcionar menores porosidades en el material laminar compuesto y curado final, ya que las regiones secas dejan una vía de escape al aire atrapado del material laminar.

- 20 Una disposición de material semiimpregnado común es para tener una capa de resina curable en contacto con una o dos capas adyacentes de fibras que permanecen esencialmente secas migrando solo muy poca resina a las fibras adyacentes. Dichos materiales semiimpregnados encuentran uso particular como parte de estructuras de apoyo de gran carga, por ejemplo, largueros para palas de turbina eólica.

- 25 Sin embargo, inevitablemente algo de resina migra a las fibras con el tiempo, en particular durante el almacenamiento, y puede pasar a la otra cara, un fenómeno conocido como bloqueo.

- 30 Los materiales preimpregnados y semiimpregnados se producen típicamente como un rollo de material en forma de lámina. Cuando se desea para producir una estructura a partir del material preimpregnado o semiimpregnado se desenrolla el rollo y el material se deposita como se desee. Para permitir que tenga lugar este desenrollado se aplica generalmente una lámina de refuerzo sólida, por ejemplo, polietileno o papel, a una cara exterior del material preimpregnado o semiimpregnado.

En el enrollado del material la lámina de refuerzo evita que las capas adyacentes de material preimpregnado o semiimpregnado se adhieran entre sí. A medida que se desenrolla el rollo, con posterioridad, se retira después la lámina de refuerzo del material preimpregnado o semiimpregnado curable y se desecha después como residuo.

- 35 Dichas láminas de refuerzo sólidas se preparan y se formulan cuidadosamente, por lo tanto, para proporcionar una superficie no pegajosa de manera que se puedan separar de una superficie resinosa y se evite la adhesión entre capas adyacentes de materiales preimpregnados o semiimpregnados enrollados.

- 40 Sin embargo, este uso de la lámina de refuerzo es excesivo y aumenta el coste de producción, ya que se desecha después de su uso. Además, hay la posibilidad de que la lámina de refuerzo no se retire con éxito del rollo a pesar de los esfuerzos para lo contrario, en particular cuando se aplica en un procedimiento automatizado, como es cada vez más común. Cuando esto ocurre entonces se rechaza la pila entera de materiales preimpregnados o semiimpregnados.

- 45 Se han hecho intentos para producir materiales semiimpregnados que no requieran el uso de lámina de refuerzo. Esto ha implicado incrementar la viscosidad de la capa de resina curable para que tenga menos tendencia a migrar por cualquier capa adyacente de fibras y ocasionar el bloqueo. Si bien esto puede conseguirse, el incremento de la viscosidad reduce la pegajosidad y la adaptabilidad del material semiimpregnado y solo prolonga el inevitable bloqueo, permitiendo un tiempo de almacenamiento limitado. A la vista de estas desventajas, actualmente no se recomiendan los materiales semiimpregnados sin lámina de refuerzo.

En la Patente Internacional WO 2007/038673 se describe un material preimpregnado sin revestimiento, artículos de material compuesto de ahí y métodos relacionados.

- 50 Sería, por lo tanto, muy deseable más mejora en esta área.

Sumario de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones y se refiere a un material compuesto similar a una lámina curable que comprende resina curable y al menos una capa de fibras estructurales y que comprende una capa de refuerzo externa que presenta una reología dependiente del cizallamiento, según lo cual la capa de refuerzo no presenta esencialmente flujo en reposo en la superficie externa del material compuesto y presenta una respuesta de flujo viscoso al cizallamiento inducido.

La capa de refuerzo se aplica sobre la cara externa durante la fabricación del material compuesto curable, con lo cual no presenta esencialmente características de flujo. Una vez que se ha enrollado el material compuesto sobre sí mismo la capa de refuerzo permanece en el sitio a la vista de sus características esencialmente de no flujo. Por lo tanto, evita que entre en contacto la resina curable de los recubrimientos adyacentes de material compuesto enrollado.

Así, el material compuesto similar a una lámina tiene preferiblemente la forma de un rollo. Así, preferiblemente el material compuesto es suficientemente flexible para que se pueda formar un rollo con un diámetro menor que 20 cm, más preferiblemente menor que 10 cm.

Como tal, el material compuesto no es preferiblemente tan pegajoso que no se pueda enrollar fácilmente. Así, típicamente el material compuesto tiene un espesor que varía de 0,5 mm a 5,0 mm, preferiblemente de 1,0 mm a 4,0 mm.

Cuando se desea usar el rollo de material compuesto, se desenrolla de manera conocida. La tensión de cizallamiento que proporciona la acción de desenrollado hace que la capa de refuerzo presente una respuesta de flujo viscoso. Esto tiene el efecto de que fluye como respuesta a la fuerza de cizallamiento, que está lejos del punto de separación de capas adyacentes del material compuesto. Así, la capa de refuerzo permite que se separen capas adyacentes de material compuesto del rollo sin que se adhieran entre sí.

Se cree que la invención es muy innovadora debido a que pretende controlar la inevitable adhesión entre capas adyacentes cuando se omite una lámina de refuerzo movable, como se usa en la técnica anterior. En vez de prevenir que las capas adyacentes se adhieran entre sí se cree que se adherirá la capa enrollada adyacente ya que las fuerzas de cizallamiento inducidas en el enrollado ocasionan algo de flujo de la capa de refuerzo a las fibras de la capa enrollada adyacente.

Controlando la reología para permitir que la capa de refuerzo permanezca en el sitio entre capas adyacentes de material compuesto cuando se enrolla y en el almacenamiento y también que pueda fluir una vez que experimente cizallamiento inducido del desenrollado, el material compuesto puede desenrollarse con el material compuesto intacto sin la necesidad de un papel o una lámina de refuerzo removible.

Puede observarse, por lo tanto, que no se retira la capa de refuerzo de la invención, ya que forma una parte integral del material compuesto.

Así, el material compuesto está típicamente libre de cualquier lámina de refuerzo sólida removible.

Por «removible» se quiere decir que la lámina puede desprenderse del material compuesto, dejando intacto el resto del material compuesto.

El material compuesto es típicamente un material preimpregnado o uno semiimpregnado. Sin embargo, se cree que la invención es particularmente aplicable a materiales semiimpregnados.

Una disposición típica de material semiimpregnado incluye una capa de resina curable en contacto con una o dos capas de fibras estructurales que no están completamente impregnadas en resina. En esta disposición, la capa de refuerzo está preferiblemente adyacente a una de dichas capas de fibras estructurales, sin embargo, es posible otra disposición.

El material compuesto puede comprender capas adicionales de material, sin embargo, debe tomarse cada una para asegurar que el material compuesto permanezca suficientemente flexible para formar un rollo.

El material compuesto de la presente invención es particularmente adecuado para uso en la formación de un componente estructural, por ejemplo, un larguero para palas de turbina eólica o un vehículo aeroespacial tal como un avión. Como dichas estructuras son, generalmente, bastante grandes, es preferible que el material compuesto pueda formar un rollo con una longitud mayor que 10,0 cm y al menos 1,0 m de material enrollado. Así, el material compuesto tiene una superficie de al menos 0,1 m², preferiblemente al menos 0,3 m².

Se entenderá que los materiales compuestos de la presente invención solo requieren una cara externa para comprender una capa de refuerzo como se describe en la presente memoria.

Sin embargo, se ha encontrado que, tras desenrollar una lámina de material compuesto que tenga solo una capa externa de capa de refuerzo, el material compuesto desenrollado tiende a comprender una capa de refuerzo en sus

dos capas externas. Esto es debido a que se ha encontrado que a medida que fluye la capa de refuerzo lejos de la acción de cizallamiento en el punto de separación de capas adyacentes de material compuesto, parte de la capa de refuerzo permanece en su posición original en el material compuesto y otra parte se transfiere a la capa adyacente de material compuesto. En efecto, la capa de refuerzo se divide para cubrir las dos caras externas del material compuesto.

Así, el material compuesto puede comprender dos capas de refuerzo, una en cada una de las dos caras externas y teniendo la misma composición.

Un rasgo esencial de la invención es que la capa de refuerzo tiene una reología dependiente del cizallamiento. Esto significa que presenta una respuesta de flujo viscoso al cizallamiento inducido y, así, fluye como un líquido. Sin embargo, en un entorno de cizallamiento cero o próximo a cero encontrado durante el almacenamiento en un rollo, la capa de refuerzo no presenta esencialmente flujo y permanece, así, en el sitio y no tiende a migrar en el almacenamiento.

Una manera de conseguir esto es que la capa de refuerzo presente propiedades pseudoplásticas y que se comporte, así, como un fluido más viscoso en reposo y un fluido menos viscoso en respuesta al cizallamiento.

Otra posibilidad es que la capa de refuerzo se convierta en gel en reposo, teniendo una tensión de fluencia pequeña pero medible suficiente para que permanezca esencialmente sólida en el almacenamiento. Una vez que se encuentren las fuerzas de cizallamiento cuando se separen las capas adyacentes se excederá la tensión de fluencia y la capa de refuerzo fluirá como un líquido lejos de la región de cizallamiento.

Así, la capa de refuerzo presenta una viscosidad menor que 500 Pa·s, más preferiblemente de 5 Pa·s a 300 Pa·s, lo más preferiblemente de 5 Pa·s a 150 Pa·s, a una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1} y presenta una viscosidad mayor que 500 Pa·s, más preferiblemente mayor que 1000 Pa·s, a una velocidad de cizallamiento de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Midiéndose todas las viscosidades a 25°C .

La capa de refuerzo comprende resina curable, que es diferente de la resina curable en el cuerpo principal del material compuesto.

En una realización preferida, la capa de refuerzo comprende al menos un 60 % en peso, más preferiblemente al menos un 70 % en peso de resina curable. De hecho, puede incluso ser preferible que la capa de refuerzo consista esencialmente en resina curable. Se sabe que dichas resinas curables conocidas en la técnica son fluidos newtonianos y, por lo tanto, incluyen preferiblemente material modificador de la reología.

La capa de refuerzo que comprende resina curable es particularmente deseable, ya que no se retira la capa de refuerzo, como sí es en la técnica anterior. Así, comprendiendo resina curable, la lámina de refuerzo puede cocurarse eficazmente con la resina curable en el cuerpo principal del material compuesto. De esta manera, la capa de refuerzo puede convertirse en parte del material compuesto en el curado sin un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas del material compuesto curado.

Pueden hacerse variantes pseudoplásticas de resinas curables conocidas, por ejemplo, añadiendo una cantidad y un tipo suficientes de material en forma de partículas sólido. Un material adecuado para esto son las partículas de sílice de combustión, aunque puede haber muchos otros materiales en forma de partículas adecuados. En una realización particularmente preferida, el material en forma de partículas es una resina curable sólida a temperatura ambiente con un punto de fusión mayor que 60°C . En esta realización, no solo cocura la resina sino también el material modificador de la reología con la resina en el cuerpo principal del material compuesto.

Pueden obtenerse variantes de gelificación de resinas curables conocidas añadiendo un gelificante adecuado, por ejemplo, como se describe en la Patente Estadounidense US 7,550,722. Los tipos particularmente adecuados de gelificantes no poliméricos incluyen los alquil éteres de fenoles, especialmente fenoles difuncionales y trifuncionales. Preferiblemente, el resto alquilo del alquil éter está dentro del intervalo de hexilo a octadecilo. Convenientemente, la capa de refuerzo puede comprender de 2 % a 10 % en peso de gelificante.

Los compuestos que son particularmente adecuados para uso como gelificantes no poliméricos incluyen los octil a octadecil éteres de catecol, resorcinol, hidroquinona, 4, 4'-bisfenol, naftalenodiolos, antracenodiolos, antraquinonodiolos, pirogalol, floriglucinol y estilbenodiolos.

Las fibras en las capas de fibras estructurales pueden ser unidireccionales, tener forma de género o ser multiaxiales. Preferiblemente, las fibras son unidireccionales y su orientación variará por el material compuesto, por ejemplo, material preimpregnado o semiimpregnado, por ejemplo, disponiendo las fibras en capas próximas para que sean ortogonales entre sí en una disposición denominada 0/90, que representa los ángulos entre capas de fibras próximas. Otras disposiciones tales como 0/+45/-45/90 son posibles, por supuesto, entre muchas otras disposiciones.

Las fibras pueden comprender fibras resquebrajadas (es decir, con tramos rotos), selectivamente continuas o discontinuas.

Las fibras estructurales pueden hacerse de una amplia variedad de materiales tales como vidrio, carbón, grafito, aramida de polímeros metalizados y sus mezclas. Se prefieren las fibras de vidrio. El material compuesto comprende típicamente desde un 30 % a 70 % en peso de fibras estructurales.

5 Como se discutió anteriormente, además de la capa de refuerzo (que puede ser una resina en gran parte curable), los materiales compuestos de la presente invención comprenden una resina curable, es decir, una resina termoestable. La resina curable puede estar presente como una capa discreta o puede estar total o parcialmente impregnada en una capa de fibras estructurales. El material compuesto comprende típicamente un porcentaje de 15 % a 50 % en peso de resina curable, no incluyendo ninguna resina curable que pueda estar presente en la capa de refuerzo. Así, es típicamente un fluido newtoniano sin reología dependiente del cizallamiento.

10 La resina curable puede seleccionarse de las conocidas convencionalmente en la técnica, tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas epoxídicas, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, poliésteres, poliésteres insaturados, resinas de éster de cianato o sus mezclas.

15 Se prefieren particularmente las resinas epoxídicas, por ejemplo, resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales o trifuncionales o tetrafuncionales.

La resina epoxídica puede comprender resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales.

20 Las resinas epoxídicas difuncionales adecuadas, como ejemplo, incluyen las basadas en: diglicidil éter de bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxídicas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxídicas aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas o cualquiera de sus combinaciones.

25 Las resinas epoxídicas difuncionales pueden seleccionarse preferiblemente de diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil dihidroxinaftaleno o cualquiera de sus combinaciones.

30 Las resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas, como ejemplo, pueden incluir aquellas basadas en novolacas epoxídicas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxídicas aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, triglicidilaminofenilos, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas o cualquiera de sus combinaciones.

Las resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilenodiamina (disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical Company con el nombre Tetrad-X y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals) y N,N,N',N'-tetraglicidilmetilendianilina (por ejemplo, MY721 de Huntsman Advanced Materials).

35 La resina termoestable puede comprender también uno o más agentes de curado. Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos; aminas, particularmente aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano y particularmente sulfonas, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4' DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3' DDS) y las resinas fenol-formaldehído. Los agentes de curado preferidos son las aminosulfonas, particularmente 4,4' DDS y 3,3' DDS.

40 Ejemplos adicionales del tipo y el diseño de la resina y las fibras pueden encontrarse en la Patente Internacional WO 2008/056123.

45 La capa de refuerzo puede comprender adicionalmente potenciadores del rendimiento. Esto es particularmente beneficioso para el caso en que sea inapropiado añadir dichos materiales a la resina curable en el cuerpo principal del material compuesto. También se tiene que observar que podía esperarse que el material de la capa de refuerzo permaneciera, en gran parte, en la capa externa del material compuesto durante el almacenamiento e incluso tras el curado. Así, deben aprovecharse los potenciadores del rendimiento que también estén localizados en esta región del material compuesto. Dichos potenciadores del rendimiento estarían presentes típicamente a un nivel que variara de 0 % a 10 % en peso de la capa de refuerzo.

Ejemplos de potenciadores del rendimiento adecuados incluyen retardantes de llama, agentes de tenacidad, estabilizadores de radiación ultravioleta y agentes antifúngicos.

50 En otro aspecto, la invención se refiere a un método para formar un rollo de material compuesto no curado en donde un material compuesto definido en la presente memoria se enrolla sobre sí mismo sin la presencia de una lámina de refuerzo sólida removible.

Asimismo, en otro aspecto, la invención se refiere a un método para desenrollar un rollo de material compuesto no curado como se define en la presente memoria enrollado sobre sí mismo sin la presencia de una lámina sólida

removible, según lo cual se facilita el desenrollado por el flujo viscoso de la capa de refuerzo lejos del punto de separación de capas adyacentes del material compuesto.

Una vez desenrollado, se deposita el material compuesto, típicamente como parte de una disposición de capas múltiples para conformar la conformación de un miembro estructural. El material compuesto puede curarse después por exposición a temperatura elevada y opcionalmente presión elevada, para producir un material compuesto curado.

La invención se ilustrará ahora como ejemplo y con referencia a las siguientes figuras, en las que:

La figura 1 es una representación esquemática de un material semiimpregnado según la presente invención.

La figura 2 es una representación en sección de una porción de un material compuesto enrollado a medida que se desenrolla.

Volviendo a las figuras, la figura 1 muestra una representación esquemática de un material semiimpregnado según la invención. Las capas del material semiimpregnado se muestran en una forma escalonada para facilidad de ilustración.

El material 10 semiimpregnado comprende dos capas 12 de 310 g/m² de género de fibra de carbono unidireccional dispuestas en ángulos de 45° y 30° a la longitud del material semiimpregnado, como se muestra en la figura.

En medio entre las capas 12 de fibras hay una capa 14 de resina epoxídica M9.6 de 330 g/m² (disponible de Hexcel). Una cara externa se cubre mediante una capa 16 de refuerzo que comprende 200 g/m² de resina epoxídica (LY1556) y que contiene un 5 % de partículas de sílice (Aerosil R202) para proporcionar propiedades pseudoplásticas.

En su uso, el material 10 semiimpregnado se enrolla sobre sí mismo con la capa de refuerzo separando eficazmente capas adyacentes del material 10 semiimpregnado durante el almacenamiento.

A medida que el material 10 semiimpregnado se enrolla sobre sí mismo, las pequeñas tensiones de cizallamiento que tienen lugar en el enrollado pueden ser suficientes para que la capa de refuerzo fluya y penetre en la lámina adyacente de la capa 12 de fibras secas. Una vez que ocurre este flujo inicial, la capa de refuerzo vuelve a su forma que sustancialmente no fluye y permanece en el sitio entre las capas de material 10 semiimpregnado durante el almacenamiento.

La figura 2 muestra esquemáticamente la secuencia de acontecimientos que ocurren en el desenrollado. La primera imagen muestra una vista en sección lateral esquemática por un material semiimpregnado enrollado según la invención. Se muestra un primer material 20 semiimpregnado y una capa adyacente del mismo material 22 semiimpregnado. También se muestra la capa 24 de refuerzo en medio entre las capas 20, 22 de material semiimpregnado. Cada material semiimpregnado comprende las fibras 26 estructurales de fibras de carbono unidireccionales parcialmente impregnadas en resina 28 curable, por ejemplo, resina epoxídica.

La segunda imagen de la figura 2 muestra la disposición después de un periodo de tiempo prolongado de almacenamiento. Puede observarse que la capa de refuerzo continúa aislando las dos capas 20, 22 semiimpregnadas a pesar de algo de migración de las fibras 26 adyacentes y la resina 28 a la capa 24 de refuerzo.

La tercera imagen de la figura 2 muestra lo que ocurre cuando se intenta desenrollar el material semiimpregnado enrollado. Como la capa de refuerzo presenta reología dependiente del cizallamiento, en la inducción para separar los materiales 20 semiimpregnados próximos, la capa de refuerzo se comporta de una manera similar a un líquido y fluye lejos del punto de máxima tensión de cizallamiento. Así, la capa 24 de refuerzo permanece adherida a las capas próximas de material semiimpregnado y se divide eficazmente en su lugar en dos, actuando como el mecanismo de falla para el desenrollado.

Así, en el desenrollado la lámina de material semiimpregnado comprenderá aproximadamente la mitad de la capa 24 de refuerzo original en una cara y el resto en la otra cara.

El material semiimpregnado desenrollado puede depositarse, después, sin la necesidad de retirar la capa de refuerzo y conformarse como se desee, por ejemplo, para formar parte de una estructura tal como un larguero para una pala de turbina eólica o parte de una estructura de un vehículo aeroespacial.

Una vez formado, el conjunto se cura por exposición a temperatura elevada y opcionalmente presión elevada por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. Como la capa de refuerzo está en gran parte constituida por resina curable, se cocura con la resina curable para contribuir a la resistencia de la estructura curada resultante.

Ejemplos

Materiales de formulación

ES 2 745 457 T3

- Bisfenol A diglicidil éter líquido (una resina epoxídica). LY1556 de Huntsman Advanced Materials, Cambridge, R. U.

- Bisfenol A diglicidil éter sólido (una resina epoxídica). Epikote 1001 de Hexion Speciality Chemicals B. V., Rotterdam, Países Bajos.

- 5
- Diciandiamida (un agente de curado). Dyhard 100 de Alzchem Trostberg GmbH, Trostberg, Alemania.
 - 3,3'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(1,1-dimetilurea) + (un agente de curado). Dyhard UR500 de Alzchem.
 - Azul Araldite DY135. Pigmento azul de Huntman Advanced Materials, Cambridge, R. U.
 - Sílice hidrófoba. Aerosil R202 de Evonik Industries AG, Essen, Alemania.
 - Sylvagel 1000 (un agente gelificante) de Arizona Chemicals, Almere, Países Bajos.

10 Materiales de sustrato

HexFIT 2000: material semiimpregnado M9.6-LT/35 %/BB630/2G de Hexcel GmbH, Neumarkt, Austria.

M9.6-LT, resina M9.7 de Hexcel GmbH, Neumarkt, Austria.

Se construyeron materiales semiimpregnados clásicos a partir de una capa de película de 340 g/m² de resina M9.6-LT, M9.6 F-LT o M9.7 (sistemas de resinas formulados patentados de Hexcel) a la que se une una capa de apoyo fibroso UD de vidrio a cualquier lado de la película.

- 15
- La capa de refuerzo se formuló usando una resina líquida, una sílice de combustión o una resina distintiva sólida de micronizada y un sistema de curado tal como dici/urona conocido para los expertos en la materia. Se formuló otra capa de refuerzo por «gelificación» de una resina epoxídica líquida usando un gelificante apropiado tal como Sylvagel 1000 (véase a continuación).

20 Formulaciones de capa de refuerzo

Ejemplo 1

LY1556	73,69 %
Epikote 1001 (tamizado)	16,77 %
Dyhard 100	2,97 %
Dyhard UR500	1,35 %
Aerosil R202	4,73 %
azul DW0135	0,49 %

Ejemplo 2

LY1556	89,13 %
Dyhard 100	3,21 %
Dyhard UR500	1,45 %
Aerosil R202	5,73 %
azul DW0135	0,48 %

Ejemplo 3

Epikote 816MV	95 %
Sylvagel 1000	5 %

Cuando se midió usando un reómetro Bohlin Gemini con placas paralelas de 40 mm se obtuvieron las siguientes viscosidades con respecto a la velocidad de cizallamiento:

Tabla 1

Velocidad de cizallamiento s^{-1}	Ejemplo 2 (Pa·s)	Ejemplo 3 (Pa·s)
0,11	4148	2242
1,05	538	314
10,39	111	46
103,11	40	5

- 5 Las propiedades pseudoplásticas de los ejemplos 2 y 3 se muestran claramente.
- Se aplicó después la capa de refuerzo a una de las superficies externas del material hasta 200 g/m².
- Dichos conjuntos presentan, después, la capacidad de ser presionados entre sí sin la necesidad de una hoja intermedia de polietileno. Esto se ha medido usando un método de ensayo presionando dos recubrimientos de material de manera que la capa de refuerzo actúe como interfase entre los dos recubrimientos.
- 10 Se ha demostrado que la capa de refuerzo se distribuye de manera uniforme en la superficie del sustrato adyacente una vez en el despegue.

Ensayo de despegue

- 15 Se usó un género adhesivo sensible a la presión por los dos lados para asegurar las muestras de material semiimpregnado a un sustrato de aluminio rígido y un sustrato de hoja fina de aluminio flexible. Se presionaron a temperatura normal a 11 kPa durante un tiempo dado usando una prensa neumática. Los paneles de muestra se cortaron, después, en tiras de 25 mm para ensayo.
- 20 Se llevó a cabo el ensayo usando un marco para ensayo Instron 5569 usando el programa informático Instron Series IX y una celda de carga de 2 kN. Se despegó el lado de la hoja fina a 180° a una velocidad de corredera de 300 mm/min, moviéndose la corredera 200 mm. Esto despegó 100 mm de la muestra. Se registraron las resistencias al despegue en unidades N/25 mm. También se registró la valoración cualitativa del daño de arrastre de las fibras.
- 25 Se encontró que una muestra de control que consistía en 2 recubrimientos de material semiimpregnado clásico, HexFIT 2000: M9.6-LT/35 %/BB630, requería una fuerza de despegue de 61 N con un daño de arrastre de las fibras grave después de 7 días a una presión de 11 kPa. El mismo material usando una película antibloqueo descrita en los dos ejemplos 1 y 2 requirió una fuerza de despegue de 14 N sin observarse daño en la fibra después de 7 días a presión. Los resultados individuales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 2

Muestra número	Control (N)	Ejemplo 1 (N)	Ejemplo 2 (N)
1	52,8	14,5	18,3
2	60,3	11,6	16,8
3	67,4	13,2	14,1
4	62,2	16,3	10,3
5	56,5	13,8	11,0
6	68,3	14,9	13,2

Muestra número	Control (N)	Ejemplo 1 (N)	Ejemplo 2 (N)
Promedio	61,3	14,1	14,0

- 5 Además, se encontró que una muestra de control que consistía en 2 recubrimientos de material semiimpregnado clásico, HexFIT 2000:M9.6-LT/35 %/BB630, requería una fuerza de despegue de 53 N con un daño de arrastre de las fibras después de 15 minutos con una presión de 11 kPa. Una muestra del mismo material usando una película antibloqueo descrita en el ejemplo 3 requirió una fuerza de despegue de 4 N sin daño a la fibra después de 15 minutos con una presión de 11 kPa. Los resultados individuales se resumen a continuación.

Tabla 3

Muestra número	Control (N)	Ejemplo 3 (N)
1	61,3	7,9
2	65,0	2,9
3	53,3	1,9
4	46,6	2,7
5	45,6	3,2
6	45,9	7,8
Promedio	52,9	4,4

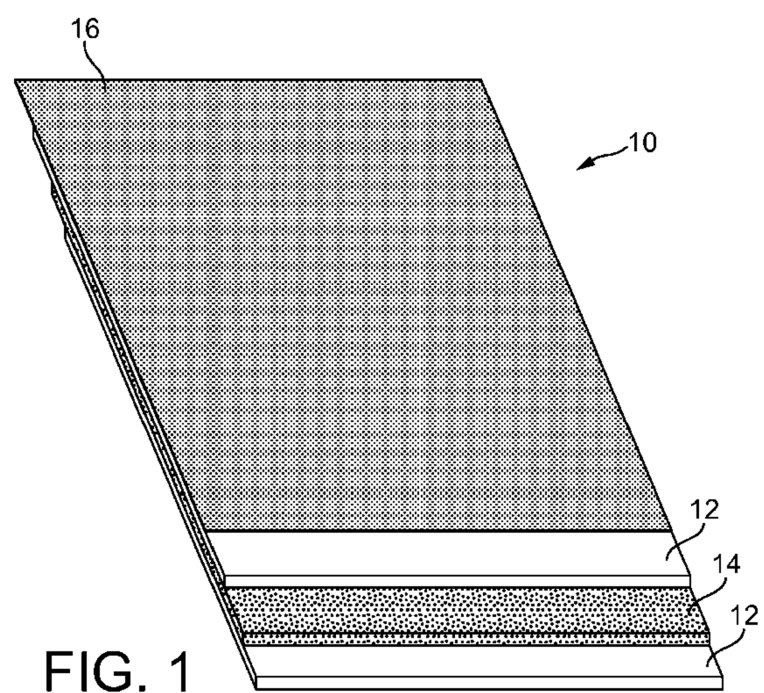
Evaluación de Tg e ILSS

- 10 Un material laminar de control que consistía en 7 recubrimientos de HexFIT 2000: M9.6-LT/35 %/BB630 y materiales laminares de ensayo que consistían en 7 recubrimientos de HexFIT 2000: M9.6-LT/35 %/BB630 recubiertos con una capa antibloqueo descrita en los ejemplos 1 y 2 se curaron en un conjunto de bolsa de vacío durante 1 hora a 120 °C. Todos los materiales laminares presentaron una temperatura de transición vítrea de 126 °C a 127 °C y una resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS, en inglés) de 47 MPa.

15

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto similar a una lámina curable que comprende resina curable y al menos una capa de fibras estructurales y comprendiendo una capa de refuerzo externa que comprende resina curable diferente de la resina curable en el cuerpo principal del material compuesto, teniendo la capa de refuerzo una reología dependiente del
5 cizallamiento que presenta una viscosidad menor que 500 Pa·s, más preferiblemente de 5 Pa·s a 300 Pa·s, lo más preferiblemente de 5 Pa·s a 150 Pa·s, a una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1} , y presenta una viscosidad mayor que 500 Pa·s, más preferiblemente mayor que 1000 Pa·s, a una velocidad de cizallamiento de $0,1\text{ s}^{-1}$, midiéndose todas las viscosidades a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ como se describe en la presente memoria, por lo cual la capa de refuerzo no
10 presenta esencialmente flujo en reposo en la superficie externa del material compuesto y presenta una respuesta de flujo viscoso al cizallamiento inducido.
2. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está exento de lámina de refuerzo sólida removible.
3. Un material compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que es suficientemente flexible para poder formar un rollo con un diámetro menor que 20 cm, preferiblemente menor que 10 cm.
- 15 4. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un espesor que varía de 0,5 mm a 5,0 mm, preferiblemente de 1,0 mm a 4,0 mm.
5. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es un material preimpregnado o uno semiimpregnado.
- 20 6. Un material compuesto según la reivindicación 5, en donde el material compuesto es un material semiimpregnado e incluye una capa de resina curable en contacto con una o dos capas de fibras estructurales que no están impregnadas en resina, en donde la capa de refuerzo es adyacente a una de dichas capas de fibras estructurales.
7. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende dos capas de refuerzo, cada una en una de las dos caras externas y teniendo la misma composición.
- 25 8. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la capa de refuerzo forma un gel en reposo.
9. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa de refuerzo comprende al menos un 60 % en peso, preferiblemente al menos un 70 % en peso de resina curable, más preferiblemente que la capa de refuerzo consiste esencialmente en resina curable.
- 30 10. Un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa de soporte comprende un material en forma de partículas, preferiblemente el material en forma de partículas es una resina curable sólida a temperatura ambiente con un punto de fusión mayor que $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 35 11. Un método de desenrollado de un rollo de material compuesto no curado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 enrollado sobre sí mismo sin la presencia de una lámina sólida removible, por lo cual el desenrollado se facilita por el flujo viscoso de la capa de refuerzo lejos del punto de separación de las capas adyacentes del material compuesto.



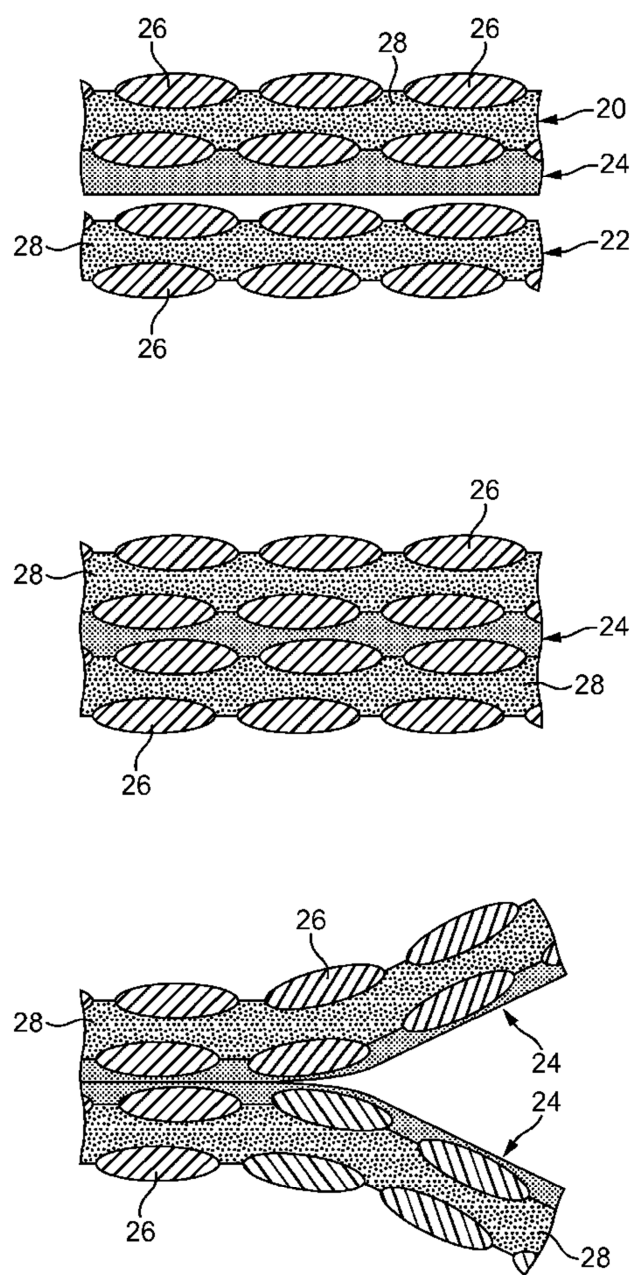


FIG. 2