



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 383**

51 Int. Cl.:
B32B 5/02 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08702561 .5**
96 Fecha de presentación : **04.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2109532**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.10.2009**

54 Título: **Material preimpregnado con matriz semicristalina y capa superficial amorfa.**

30 Prioridad: **05.02.2007 IT TO07A0079**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2011

73 Titular/es: **ALENIA AERONAUTICA S.p.A.**
Viale dell'Aeronautica S.N.C
80038 Pomigliano d'Arco, Napoli, IT

72 Inventor/es: **Iannone, Michele**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 362 383 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

Material preimpregnado con matriz semicristalina y capa superficial amorfa

5 La presente invención se refiere a materiales preimpregnados.

Como es sabido, los materiales preimpregnados (también conocidos comúnmente como prepregs) son materiales compuestos que se usan en diversos campos industriales y en la industria aeronáutica en particular. Un prepreg es en general un producto semiacabado que comprende fibras de refuerzo y una matriz de resina en el que están
10 incrustadas las fibras. Las fibras pueden organizarse en diversas configuraciones, por ejemplo en una capa unidireccional, en dos capas que tienen orientaciones diferentes, o como un tejido. Los prepregs se preparan generalmente en forma de cintas y se arrollan en rollos.

Los prepregs que se usan principalmente en la industria aeronáutica tienen matrices de resina termoendurecible que tienen características de adherencia antes de la polimerización. Por tanto, pueden usarse para formar lotes colocando diferentes capas una encima de otra con una secuencia adecuada de orientaciones de las diversas capas. Las lotes se someten a continuación a un ciclo de temperatura y presión (en una bolsa de vacío y en un autoclave) que hace que el material se polimerice, aumentando su peso molecular y promoviendo la formación de enlaces entre las macromoléculas (reticulación) para transformarlo en un material con características estructurales
15 adecuadas para su uso.

La estratificación puede realizarse también mediante métodos automatizados que aportan ventajas importantes en términos de coste, productividad y repetitividad. Para lotes planos o moderadamente curvos, se usa un aparato conocido como máquina encintadora de capas automatizada. Recientemente se ha establecido también una técnica que permite la estratificación de superficies curvas, e incluso superficies cerradas (cilíndricas), con el uso de cintas de prepreg bastante estrechas (conocidas como ranuras); esta técnica se conoce como Encintado en fibra y ya se usa para piezas compuestas con matrices termoendurecibles.
25

En la industria aeronáutica se usan también los prepregs con matrices de material termoplástico. Para prepregs basados en materiales termoplásticos, la resina tiene un alto peso molecular y, por tanto, por una parte, no debe someterse a un ciclo de polimerización pero, por otra parte, no tiene características de adherencia. Un prepreg con una matriz termoplástica puede considerarse, como primera aproximación, como un producto en el estado final, formado por una única capa. Para poder formar un estratificado es necesario, por tanto, calentarlo de manera que se fundan las capas preimpregnadas termoplásticas de las que está compuesto, para compactarlo a presión, y a continuación enfriarlo. La temperatura que se alcanzará para la fusión es la temperatura de transición vítrea T_g para materiales termoplásticos amorfos y el punto de fusión T_f para materiales termoplásticos semicristalinos.
30

En la actualidad, las técnicas de encintado de capas automatizado (ATL) y las técnicas de encintado en fibra (FP) se usan en exclusiva para piezas compuestas con matrices termoendurecibles. Se trata de técnicas que son también posibles teóricamente para prepregs con matrices termoplásticas, pero que tienen algunos requisitos tecnológicos adicionales; de hecho, en este caso, el aparato para producir un estratificado basado en los prepregs termoplásticos debe proporcionar también el calor para alcanzar una temperatura (que puede ser demasiado alta, según el material) de manera que la resina se funda y alcance así adhesión entre las capas del estratificado; por otra parte, para material termoplástico semicristalino, un enfriamiento excesivamente rápido podría conducir a la amorfización de la pieza, con el resultado de una pérdida de características de rendimiento. En compensación, si se resolvieran estos problemas, las técnicas ATL y FP permitirían la producción de piezas acabadas sin procesamiento adicional en un autoclave, con grandes reducciones en los costes de producción de las piezas.
35

Estos problemas se resuelven, según la invención, mediante métodos para fabricar una pieza compuesta que tiene las características definidas en las reivindicaciones independientes 1 y 2.
40

Con el material preimpregnado según la invención, es posible implementar un proceso de estratificación automático sin exigencias operativas excesivamente onerosas ya que, para la compactación y por consiguiente para producir el estratificado, es necesario alcanzar solo la temperatura de transición vítrea T_g de la capa amorfa con base de termoplástico; por otra parte, dado que en el proceso solo se funde la capa amorfa y no la capa semicristalina con base de termoplástico, no es necesario controlar la velocidad de enfriamiento.
45

En las reivindicaciones dependientes se definen formas de realización preferidas de la invención.

Otros objetos de la invención son métodos para producir un material preimpregnado según la invención y un método para la estratificación automática de una pluralidad de capas preimpregnadas según la invención.
50

A continuación se describirán algunas formas de realización preferidas, pero no limitativas, de la invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es una vista esquemática que muestra un prepreg según la invención, en sección transversal,
55

la figura 2 es un diagrama que ilustra una posible implementación de un método para la fabricación del prepreg de la figura 1, y

- 5 la figura 3 es un diagrama que ilustra una posible implementación adicional de un método para la fabricación del prepreg de la figura 1.

Con referencia a la figura 1, se muestra esquemáticamente un prepreg 1 según la invención. El prepreg 1 comprende una matriz basada en resina reforzada con un material de fibra. El material de fibra puede estar
10 compuesto por fibra de cualquier tipo conocido en el ámbito, por ejemplo, fibra de vidrio, fibra de carbono o una combinación de estos. Por otra parte, las fibras pueden organizarse en diferentes configuraciones, por ejemplo, en una capa unidireccional, en varias capas que tienen diferentes orientaciones, o como un tejido. En cualquier caso, la composición y la organización de las fibras no son esenciales para los fines de la invención.

15 El prepreg 1 según la invención comprende una capa interna 10 cuya matriz está basada en resina termoplástica semicristalina que tiene un punto de fusión T_f . La resina termoplástica semicristalina es, por ejemplo, polieterecetona, o PEEK, que tiene un punto de fusión T_f de 350 °C aproximadamente. Se aplica una capa externa 22, 23 con base de resina termoplástica amorfa que tiene una temperatura de transición vítrea T_g a al menos un lado de la capa interna 10 y preferentemente a los dos lados, estando la temperatura de transición vítrea T_g de la resina
20 termoplástica amorfa por debajo del punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina. La resina termoplástica amorfa es, por ejemplo, poli(eterimida), o PEI, que tiene una temperatura de transición vítrea T_g de 200 °C aproximadamente.

El término "con base de" significa que la matriz, o la capa externa 22, 23 de la matriz, puede comprender también
25 comúnmente aditivos usados como, por ejemplo, cargas, estabilizadores, etc., además de la resina.

A continuación se describirá una forma de realización de un método para producir un prepreg según la presente invención con referencia a la figura 2.

30 En primer lugar se prepara un rollo 31 de resina termoplástica semicristalina y dos rollos 32 y 33 de resina termoplástica amorfa. Se suministra una cinta P_1 de película de resina termoplástica semicristalina y dos cintas P_{2S} y P_{2I} de película de resina termoplástica amorfa a partir de los rollos 31, 32 y 33, respectivamente. Todas las cintas tienen la misma anchura que es igual a la del prepreg que se producirá. Los prepreps para estratificación automática tienen normalmente anchuras de 7,62 cm a 30,48 cm (de 3" a 12").

35 Las cintas P_1 , P_{2S} , y P_{2I} se hacen pasar a través de una cámara de calentamiento A en la que se calientan a una temperatura por encima del punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina, y en la que se compactan mediante rodillos 41 en una única película P. Inmediatamente después de la compactación, la cinta de película P a alta temperatura es transportada a una zona de temperatura constante B en la que se encuentra con fibras de refuerzo F que son suministradas a la zona B en forma, por ejemplo, de hilos o cinta de tejido, a partir de uno o más
40 rollos 51. En la zona B, se hace que la película de resina de capas múltiples penetre entre las fibras mediante estratificado en caliente. Inmediatamente después de la interpenetración de fibra y resina (impregnación) se hace pasar el producto (cinta de película reforzada P') a través de rodillos 61 sucesivos hasta una cámara C que se enfría progresivamente (los rodillos 61 también se enfrían progresivamente) hasta que se alcanza una temperatura por
45 debajo del punto de fusión de la resina termoplástica semicristalina en la salida de la cámara C. Se obtiene así un prepreg 1 según la invención. Para evitar la amorfización de la resina termoplástica semicristalina, la velocidad de enfriamiento no debe estar por encima de un umbral K predeterminado (expresado en grados por unidad de tiempo) dependiendo del material usado. Si la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de la cámara C se indica por ΔT , la longitud de la cámara C se indica por L, y la velocidad de movimiento del producto se indica por V, la
50 longitud L de la cámara C no debe ser menor que $V \cdot \Delta T / K$.

Naturalmente, después de la fase de enfriamiento controlado, existe una fase posterior de enfriamiento (no mostrada) de manera que se alcance una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica amorfa y a continuación temperatura ambiente.

55 Un ejemplo preferido de un prepreg según la invención es un prepreg en el que la fibra es una fibra de carbono del tipo módulo intermedio o resistencia intermedia (por ejemplo, AS4 o IM7) y la matriz es de resina termoplástica obtenida colocando una película de PEEK entre dos películas de PEI. Más preferentemente todavía, el prepreg tiene un grosor de 0,250 mm aproximadamente con un porcentaje en peso de resina termoplástica de aproximadamente el 37% del peso global del prepreg, y un peso por área unidad de la fibra de carbono de aproximadamente 290 g/m², obteniéndose la matriz a partir de una película de PEEK que tiene un grosor de aproximadamente 0,080 mm y a partir de dos películas de PEI, cada una de las cuales tiene un grosor de aproximadamente 0,020 mm. La selección de estos grosores de película se prefiere en particular, ya que proporciona proporciones semicristalinas/amorfas que representan un compromiso entre la necesidad de reducir la parte amorfa al mínimo para conservar las propiedades
60 estructurales, y la necesidad de tener una cantidad suficiente para una buena adhesión entre los prepreps en el proceso de estratificación.

En este caso, la temperatura máxima alcanzada en la cámara A y en la zona B en un proceso tal como el mostrado en la figura 2 tendrá que estar por encima de la T_i del PEEK, por ejemplo aproximadamente 380 °C. Esta temperatura se prefiere porque es suficientemente alta para permitir un grado de liquidez de la resina para los requisitos de manejabilidad pero suficientemente baja para evitar los fenómenos de degradación térmica. Para reducir en la mayor medida posible el riesgo de amorfización del PEEK, es necesario controlar la velocidad de enfriamiento no solo hasta alcanzar el punto de fusión sino también a una temperatura inferior, por ejemplo, 320 °C. Así, si la temperatura en la salida de la cámara C es 320 °C, entonces $\Delta T = 60$ °C. Para evitar la amorfización del PEEK, la velocidad de enfriamiento debe ser ≤ 100 °C/min. Este valor se ha elegido de manera que esté conservadoramente dentro de una ventana de enfriamiento que esté comprendida entre 10 °C/min y 300 °C/min. En la literatura especializada se ha comunicado que esta ventana produce una cristalinidad sustancialmente constante del PEEK (J. Kenny, A. D'Amore, L. Nicolais, M. Iannone y B. Scatteia, "Processing of Amorphous PEEK and Amorphous PEEK Based Composites", SAMPE Journal, 25 (4), 1989). Como es necesario tener una velocidad de enfriamiento ≤ 100 °C/min, si $V = 0,1$ m/s, L tendrá que ser mayor que 3,6 m.

A continuación se describirá una forma de realización alternativa de un método para producir un prepreg según la presente invención.

La figura 3 muestra un rollo fabricado anteriormente de prepreg 31' que, mediante un ejemplo preferido, tiene, como refuerzo, una fibra de carbono del tipo Módulo Intermedio o Resistencia Intermedia (por ejemplo, AS4 o IM7), y una matriz de resina termoplástica semicristalina de PEEK. Más preferentemente todavía, el prepreg tiene un grosor de aproximadamente 0,210 mm, obtenido empezando con un grosor de aproximadamente 0,080 mm de resina y 290 g/m² de fibra de carbono. La selección de estas cantidades se obtiene a partir de la selección optimizada para un prepreg de PEEK/fibra de carbono, con la resina reduciéndose con vistas a un añadido posterior de película de PEI amorfa.

El prepreg se produce mediante un proceso estándar para prepreps de PEEK/fibra de carbono con cuidado de que el proceso sea tal como para conseguir el contenido de cristalinidad correcto mediante el control de la velocidad de enfriamiento de la película (≤ 100 °C./min; los motivos de esta selección se ofrecen anteriormente).

Así se extrae una cinta de prepreg continua PR a partir del rollo 31'. Se añaden dos cintas P_{2S} y P_{2I} de película de resina termoplástica amorfa, preferentemente PEI, cada una de las cuales tiene un grosor de 0,020 mm aproximadamente, a la cinta del prepreg PR con el uso de rodillos de estratificación en caliente 41' con una temperatura superficial de 370 °C aproximadamente de manera que se funda la película de PEI y puramente la superficie del prepreg PR. Así se obtiene una sola cinta PR'.

La cinta PR', que está formada por el prepreg al que se unen las dos películas termoplásticas amorfas, se hace pasar a continuación a través de dos rodillos de estratificación en frío 41''. En este caso no existe problema de amorfización, ya que la mayor parte del prepreg se mantiene por debajo del punto de fusión durante el proceso.

El prepreg producido de acuerdo con la invención mediante el uso del método de la figura 2 o de la figura 3, o cualquier variante de la misma que pueda idear un experto en la materia, puede usarse en la fabricación de piezas compuestas mediante tecnología de estratificación automática (ATL o FP) a una temperatura superior a la T_g de la resina termoplástica amorfa y por debajo de la T_i de la resina termoplástica semicristalina. Con el prepreg según la invención, el proceso de estratificación puede tener así lugar a una temperatura relativamente baja que, no obstante, es suficiente para conducir a la fusión exclusivamente de las capas de resina amorfa y conseguir así una adherencia de las capas de prepreg mientras la capa de resina semicristalina no se funde y no aparecen los problemas que estarían relacionados con dicha fusión y con el control consiguiente de la velocidad de enfriamiento descritos en la parte introductoria de la presente descripción.

El principio en el que se basa la estratificación automática del prepreg según la invención es análogo, en cierto modo, a la técnica de soldadura para piezas formadas por material compuesto con una matriz termoplástica semicristalina que se conoce como unión amorfa (C. Voto y M. Iannone, "Environmental Resistance of Amorphous Bonded Thermoplastic Joints", AGARD Report 785-1991). Esta técnica consiste en la fabricación de las piezas con una capa externa termoplástica amorfa. Cuando las piezas así preparadas se llevan por encima de la T_g del material amorfo, son externamente pegajosas pero conservan su forma. Cuando se ponen juntas a presión y se calientan, tienden a adherirse y siguen adhiriéndose cuando la pieza se enfría; el proceso puede proporcionar también una película adicional de material amorfo entre las películas que se adhieren para compensar cualquier acoplamiento defectuoso entre ellas. Sin embargo, a diferencia de esta técnica conocida, la presente invención implica un prepreg, es decir, un producto semiacabado que está listo para la producción de piezas compuestas mediante procesos de estratificación automáticos.

Si se compara un material compuesto obtenido a partir de un prepreg producido según se describe en el ejemplo mencionado anteriormente con un material compuesto obtenido a partir de un prepreg convencional con PEEK y fibra de carbono, para un peso de fibra dado por área unidad y contenido de resina, las propiedades mecánicas del material compuesto obtenido del prepreg según la invención (tensión, compresión, cizalla en plano, tensión y

compresión de orificio abierto, compresión después de impacto) son sustancialmente equivalentes a las del material compuesto obtenido a partir del prepreg convencional, con la excepción de que las propiedades de cizalla interlaminar, para el material compuesto obtenido del prepreg según la invención, son no inferiores al 90% de las propiedades de cizalla interlaminar del material compuesto obtenido a partir del prepreg convencional.

5

Por otra parte, desde el punto de vista del proceso para que la estratificación automática del prepreg produzca el material compuesto, el proceso se simplifica enormemente ya que, para la compactación, es necesario alcanzar una temperatura de aproximadamente 210°C (una temperatura que esté suficientemente por encima de la T_g del PEI para asegurar su transición y para permitir la adherencia) para el prepreg según la invención, en comparación con una temperatura de aproximadamente 350°C que se alcanzará para el prepreg convencional. Por otra parte, para el prepreg convencional, es necesario controlar la temperatura de enfriamiento, mientras que no es necesario para el prepreg según la invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una pieza compuesta, caracterizado por comprender las siguientes etapas:

5 • preparación de una cinta de tres capas, que comprende las siguientes subetapas:

- avance de una cinta continua (PR) de resina termoplástica semicristalina reforzada con un material de fibra, teniendo dicha resina termoplástica semicristalina un punto de fusión T_f ,

10 - avance de dos cintas continuas (P_{2S} , P_{2I}) de resina termoplástica amorfa desde lados opuestos de la cinta de resina termoplástica semicristalina, respectivamente, teniendo dicha resina termoplástica amorfa una temperatura de transición vítrea T_g que es inferior al punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina,

15 - calentamiento de las cintas semicristalina y amorfa a una temperatura de manera que se fundan las cintas de resina amorfa y de manera que se funda la cinta de resina semicristalina solo en su superficie externa, y presión por estratificación de las cintas de resina termoplástica amorfa contra la cinta de resina semicristalina de manera que se unan estas cintas en una sola cinta continua compactada (PR'), y

20 - enfriamiento de la cinta compactada; y

• estratificación automática de una pluralidad de capas de la cinta compactada a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoplástica amorfa y por debajo del punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina.

25 2. Un método para fabricar una pieza compuesta, caracterizado por comprender las siguientes etapas:

• preparación de una cinta de tres capas, que comprende las siguientes subetapas:

30 - avance de una cinta continua (P_1) de resina termoplástica semicristalina, teniendo dicha resina termoplástica semicristalina un punto de fusión T_f ,

35 - avance de dos cintas continuas (P_{2S} , P_{2I}) de resina termoplástica amorfa desde lados opuestos de la cinta de resina termoplástica semicristalina, respectivamente, teniendo dicha resina termoplástica amorfa una temperatura de transición vítrea T_g que es inferior al punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina,

- calentamiento de las cintas semicristalina y amorfa a una temperatura por encima del punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina de manera que se fundan las cintas de resina amorfa y semicristalina, y presión mediante estratificación de las cintas de resina termoplástica amorfa contra la cinta de resina semicristalina de manera que se unan estas cintas en una sola cinta compactada continua (P),

40 - avance de un material de fibra (F),

- impregnación del material de fibra con la cinta compactada de manera que se produzca una cinta reforzada (P'); y

45 - enfriamiento de la cinta compactada hasta que se alcance una temperatura por debajo del punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina, siendo dicho enfriamiento a una velocidad de enfriamiento suficientemente baja para evitar la amorfización de la resina semicristalina; y

50 • estratificación automática de una pluralidad de capas de la cinta compactada a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoplástica amorfa y por debajo del punto de fusión T_f de la resina termoplástica semicristalina.

3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina termoplástica semicristalina es PEEK.

55 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina termoplástica amorfa es PEI.

5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de fibra está compuesto por fibras de carbono.

FIG.1

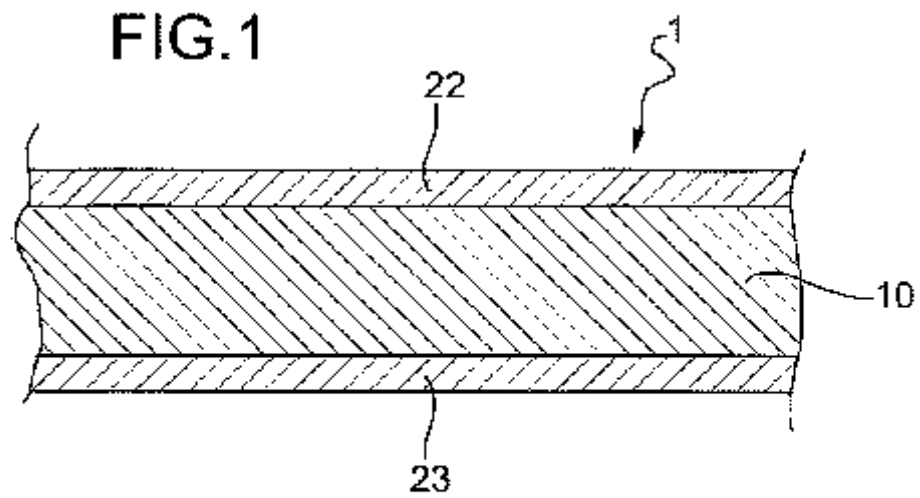


FIG.2

