

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 622**

51 Int. Cl.:

D06M 15/55 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724358 .2**

96 Fecha de presentación: **19.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2016220**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Fibras de carbono**

30 Prioridad:

28.04.2006 EP 06008904

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

26.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

26.12.2012

73 Titular/es:

**TOHO TENAX EUROPE GMBH (100.0%)
KASINOSTRASSE 19-21
42103 WUPPERTAL, DE**

72 Inventor/es:

**STÜSGEN, SILKE;
WOHLMANN, BERND y
SCHUBERT, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 393 622 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

Fibras de carbono

El invento se refiere a unas fibras de carbono y a un hilo de fibras de carbono, que contiene tales fibras de carbono.

5 Las fibras de carbono son conocidas en muchos casos. Un gran sector de uso para las fibras de carbono es el refuerzo de materiales sintéticos. A la interacción de las fibras de carbono y del material sintético que debe de ser reforzado se le atribuye una importancia cada vez mayor, con el fin de hacer que el material sintético reforzado más adecuado para unos requisitos más altos.

10 El presente invento se ha planteado la misión de poner a disposición unas fibras de carbono especialmente adecuadas para el refuerzo de materiales sintéticos. Estas fibras de carbono deben de ser adecuadas en particular para el refuerzo de poli(ésteres de vinilo) (PVE's).

El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de unas fibras de carbono, que habían sido tratadas previamente mediante una oxidación electroquímica, mediante el recurso de que ellas contienen una formulación que se compone de una o varias resina(s) epoxídica(s), un componente vinílico y un agente plastificante en una proporción de 0,3 a 5 % en peso, referida a las fibras de carbono provistas de la formulación.

15 Unas composiciones similares son conocidas ciertamente como una matriz para materiales preimpregnados (documento de solicitud de patente internacional WO 99/19407). Sin embargo, estas composiciones contienen todavía otros componentes tales como, por ejemplo, agentes endurecedores, que hacen necesario un almacenamiento especial de los materiales preimpregnados con el fin de evitar el endurecimiento de la matriz. Se ha de considerar como sorprendente el hecho de que el empleo de determinados componentes de una composición
20 conocida como una matriz para materiales preimpregnados hace posible emplear esta composición modificada como una formulación para fibras de carbono. Las fibras de carbono, que contienen esta formulación, se adecuan extraordinariamente para el refuerzo de PVE's, ya no siendo entonces necesario producir unas composiciones para la matriz tan costosas como las que se han descrito en el estado de la técnica. Simultáneamente, las fibras de carbono conformes al invento son arrollables sobre bobinas y son almacenables sin medidas técnicas especiales
25 durante prolongados períodos de tiempo.

De manera preferida, las fibras de carbono conformes al invento contienen la formulación en una proporción de 1,0 a 1,5 % en peso, en cada caso referida al peso total de las fibras de carbono con la formulación.

30 En este contexto, se ha manifestado como especialmente ventajoso que para la formulación de las fibras de carbono conformes al invento se escoja como una resina epoxídica una mezcla E, que está constituida a base de por lo menos dos resinas epoxídicas E1 y E2, teniendo E1 un índice de epóxido situado en el intervalo de 2.000 a 2.300 mmol/kg de la resina y E2 un índice de epóxido situado en el intervalo de 500 a 650 mmol/kg de la resina, y escogiéndose la relación ponderal E1:E2 de las resinas epoxídicas E1 y E2 en la mezcla de tal manera que esta mezcla de resinas tenga un índice de epóxido comprendido entre 550 y 2.100 mmol/kg de la resina.

35 Las fibras de carbono conformes al invento contienen en particular una formulación, que se compone de 10 a 40 % en peso de la mezcla de resinas epoxídicas, de 10 a 40 % en peso del componente vinílico y de 20 a 50 % en peso del agente plastificante, siendo de 100 % en peso la suma de todos los componentes. De manera preferida, las fibras de carbono conformes al invento contienen una formulación, que se compone de 20 a 35 % en peso de la mezcla de resinas epoxídicas, de 20 a 35 % en peso del componente vinílico y de 25 a 40 % en peso del agente plastificante, constituyendo todos los componentes conjuntamente de nuevo un 100 % en peso.

40 Es especialmente ventajosa la utilización de un componente vinílico plurifuncional. Un ejemplo de un tal componente vinílico es el éster tetrametacrilato de N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina.

Como agente plastificante se han acreditado en particular aquellas sustancias, que muestran un comportamiento termoplástico, por lo tanto dúctil, por ejemplo unos polihidroxiéteres aromáticos o unas resinas modificadas con un caucho de NBR (caucho de acrilonitrilo y butadieno).

45 Las fibras de carbono conformes al invento se distinguen en particular porque ellas, cuando son elaboradas para dar un cuerpo de probeta con una matriz a base de una resina de un poli(éster de vinilo), tienen una resistencia aparente a la cizalladura interlaminar según la norma EN 2563 de por lo menos 65 MPa y una tasa de liberación de energía interlaminar de acuerdo con la norma EN 6033 de por lo menos 750 J/m², correspondiendo el cuerpo de probeta a la calidad exigida en la norma EN 2565 de las placas de ensayo CFK.

50 Las fibras de carbono que se encuentran hoy en día en el mercado, empotradas del modo descrito según la norma EN 2565, procedimiento A, tienen una resistencia aparente a la cizalladura interlaminar de por lo menos 57 MPa (tipo HTS 5631, 12 K de la solicitante) o respectivamente de 61 MPa (tipo T 700 SC FOE, 12K de Toray) y una tasa de liberación de energía interlaminar de 479 J/m² (tipo HTS 5631, 12 K) o respectivamente de 1.078 J/m² (tipo T 700

SC FOE). Por lo tanto, el presente invento pone a disposición unas nuevas fibras de carbono con una combinación de propiedades sorprendentemente buena en unión con poli(ésteres de vinilo).

5 En particular, las fibras de carbono conformes al invento, cuando son elaboradas para dar un cuerpo de probeta según la norma EN 2565, tienen una resistencia aparente a la cizalladura según la norma EN 2563 comprendida entre 65 y 80 MPa, y una tasa de liberación de energía interlamina según la norma EN 6033 comprendida entre 750 y 1.500 J/m².

En los casos de las normas citadas se trata, en el caso de la EN 2563, de la edición de marzo de 1997, en el caso de la EN 6033, de la edición de abril de 1996, y en el caso de la EN 2565, de la edición de septiembre de 1993.

10 También es objeto del presente invento un hilo de fibras de carbono, que tiene de 3.000 a 24.000, en particular de 12.000 a 24.000 filamentos de carbono que se componen de fibras de carbono conformes al invento.

En lo que respecta a la calidad de las placas de ensayo CFK de acuerdo con la norma EN 2565, de acuerdo con 5.3.4 se determina que cada placa de ensayo CFK mediando utilización de una cabeza de ensayo H5M (de la entidad Krautkrämer) tiene una imagen de exploración circular con ultrasonidos, en la que no más que un 5 % de la superficie explorada tiene una amortiguación de más que 5 dB.

15 Para la resina de poli(éster de vinilo) de la matriz se emplea un sistema de resina de poli(éster de vinilo) para la producción de placas de ensayo CFK, que tiene la siguiente composición:

- 100 g de Derakane 8084, obtenible de la entidad DOW Derakane
- 2 g de Butanox LPT, obtenible de la entidad Akzo Nobel Chemicals bv
- 1 g de NL 49 P, obtenible de la entidad Akzo Nobel Chemicals bv
- 20 0,05 g de NL 63-10, obtenible de la entidad Akzo Nobel Chemicals bv

25 Puesto que este sistema de resina de poli(éster de vinilo) se endurece muy rápidamente (con un período de tiempo de vida útil de aproximadamente 30 min), se ha de recomendar, apoyándose en el procedimiento A descrito en la norma EN 2565 (procedimiento de colocación en húmedo), arrollar el hilo sobre una placa de arrollamiento con 2 hormas paralelas y situadas una frente a otra y con unas nervaduras laterales para la limitación de la anchura del arrollamiento mediando un tensado constante del hilo y, al realizar el arrollamiento, impregnar las fibras de carbono con el sistema de resina. La impregnación se efectúa de manera preferida mediante una impregnación con rodillos, siendo ajustada la cantidad de la resina que debe ser aplicada por medio de una rasqueta. El arrollamiento de la placa se efectúa de tal manera que por cada capa se produzca un peso por unidad de superficie de las fibras de 267 g/m² con un espesor de 0,25 mm.

30 En el caso del subsiguiente tratamiento, las dos estructuras de materiales estratificados, dispuestas sobre las superficies opuestas, se endurecen primeramente durante 24 horas a 23 °C y después de esto se atemperan durante 15 horas a 60 °C, siendo mantenidas ellas bajo una presión de 5 bares. El espesor requerido del material estratificado se garantiza mediante la utilización de unos listones distanciadores. La utilización de unos tejidos absorbentes para la recepción de la resina en exceso así como también el corte de las estructuras de materiales estratificados junto a los lados frontales de la placa de arrollamiento, después de haberse alcanzado el período de tiempo de vida útil para la descomposición de tensiones internas, constituyen otras medidas técnicas a fin de alcanzar la calidad exigida en la norma EN 2565 de las placas de ensayo CFK, estando adaptadas unas a otras todas las etapas de tal manera que la proporción de resinas del cuerpo de ensayo acabado se sitúe en 40 ± 4 % en volumen.

40 El invento se explica más detalladamente con ayuda de los siguientes Ejemplos.

Para la producción de las fibras de carbono conformes al invento, en los Ejemplos subsiguientes se utilizan para la formulación las siguientes sustancias:

45 Como componente epoxídico se emplea una mezcla E, que se compone de dos resinas epoxídicas E1 y E2, teniendo E1 un índice de epóxido de 2.000 mmol/kg de resina y E2 un índice de epóxido de 540 mmol/kg de resina, y teniendo la relación ponderal E1 / E2 de las resinas epoxídicas E1 y E2 un valor de 1,2.

Como componente vinílico V se utilizó el éster tetrametacrilato de N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina.

Como agente plastificante se emplearon las siguientes sustancias:

P1: Hydrosize HP3-02, ofrecido por la entidad Hydrosize Technologies, Inc. En este caso se trata de un polihidroxiéter aromático modificado.

ES 2 393 622 T3

Los hilos de fibras de carbono utilizados para la formulación contenían en cada caso 12.000 o respectivamente 24.000 filamentos de carbono, que habían sido tratados previamente mediante una oxidación electroquímica. Los hilos fueron revestidos con diferentes mezclas de formulaciones, y a continuación secados. Las mezclas utilizadas para la formulación, la cantidad aplicada del hilo y las propiedades de los hilos se exponen en la Tabla subsiguiente.

5

Tabla

Formulación	Número de filamentos	Cantidad aplicada	Resistencia aparente a la cizalladura interlaminar	Tasa de liberación de energía interlaminar
		% en peso	MPa	J/m ²
2 % de E, 2 % de V, 2 % de P1 en agua	24.000	1,1	70	1.319
2 % de E, 2 % de V, 2 % de P1 en agua	24.000	1,5	69	1.138
2 % de E, 2 % de V, 2 % de P1 en agua	24.000	0,4	69	1.020
1,33 % de E, 1,33 % de V, 1,33 % de P1 en agua	12.000	1,1	69	1.013

Como se pone de manifiesto a partir de la Tabla, con la matriz de PVE Derakane 8084 se establecen unos valores sorprendentemente altos para la resistencia aparente a la cizalladura interlaminar y para la tasa de liberación de energía interlaminar .

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fibras de carbono, que habían sido tratadas previamente mediante una oxidación electroquímica, caracterizadas porque ellas contienen una formulación que se compone de una o varias resina(s) epoxídica(s), de un componente vinílico y de un agente plastificante, en una proporción de 0,3 a 5 % en peso, referida a las fibras de carbono provistas de la formulación.
2. Fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque ellas contienen la formulación en una proporción de 1,0 a 1,5 % en peso, referida al hilo de fibras de carbono provisto de la formulación.
- 10 3. Fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque la resina epoxídica es una mezcla E, que se compone de por lo menos dos resinas epoxídicas E1 y E2, teniendo la E1 un índice de epóxido situado en el intervalo de 2.000 a 2.300 mmol/kg de la resina, y la E2 un índice de epóxido situado en el intervalo de 500 a 650 mmol/kg de la resina, y escogiéndose la relación ponderal E1:E2 de las resinas epoxídicas E1 y E2 en la mezcla de tal manera que la mezcla de resinas tenga un índice de epóxido comprendido entre 550 y 2.100 mmol/kg.
4. Fibras de carbono de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque como componente vinílico se utiliza un componente vinílico plurifuncional.
- 15 5. Fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizadas porque como componente vinílico se utiliza un éster tetrametacrilato de N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina.
6. Fibras de carbono de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque como agente plastificante se emplean unas sustancias, que muestran un comportamiento termoplástico y dúctil.
- 20 7. Fibras de carbono de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque como agente plastificante se emplean unos polihidroxiéteres o unas resinas modificadas con un caucho de NBR.
8. Hilo de fibras de carbono que contiene de 3.000 a 24.000, de manera preferida de 12.000 a 24.000 filamentos de carbono que se componen de las fibras de carbono de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.