



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 550 328

61 Int. Cl.:

B29C 70/52 (2006.01) B29B 15/12 (2006.01) B29C 70/22 (2006.01) B29L 31/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 24.04.2012 E 12719186 (4)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.08.2015 EP 2714380
- (54) Título: Rellenos de radios revestidos con resina y sistema y método para preparar los mismos
- (30) Prioridad:

03.06.2011 US 201161493277 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.11.2015**

(73) Titular/es:

CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%) 300 Delaware Avenue Wilmington, DE 19801, US

(72) Inventor/es:

PONSOLLE, DOMINIQUE; ROGERS, SCOTT ALFRED; BLACKBURN, ROBERT y MEEGAN, JONATHAN EDWARD

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Rellenos de radios revestidos con resina y sistema y método para preparar los mismos

Antecedentes

- El método actual para fabricar materiales compuestos que tienen formas complejas es formar una preforma de fibras de refuerzo de una forma particular, colocar la preforma en una bolsa o molde a vacío, infundir la preforma con resina líquida, y después calentar la preforma impregnada para curarla hasta la pieza de material compuesto final. Durante la preparación de algunas preformas, es habitual encontrar un espacio vacío o cavidad en diversas uniones formadas entre diferentes deposiciones de capas de fibra. Se han usado convencionalmente rellenos para rellenar tal cavidad.
- 10 En la patente de EE.UU. 5.026.595, se describen rellenos de huecos de tela tejida que tienen forma triangular, que se pueden usar para rellenar aquieros de forma triangular.
 - Se describen rellenos de radios formados a partir de fundas trenzadas y dotadas de pegajosidad aplicando una disolución sobre las mismas en el documento US 2003/0183 067 A1.
- Se describen refuerzos de materiales compuestos que incluyen huecos reforzados por rellenos envueltos con un adhesivo estructural en la solicitud de patente internacional WO 2009/140 555 A2.
 - De la patente de EE.UU. 5.650.229, se conocen rellenos de fibra que se usan para rellenar huecos entre capas de fibra asociadas.
 - En la solicitud de patente europea EP 1 094 042 A1, se describe un procedimiento para impregnar una hebra de fibra no retorcida con un polímero, en donde la hebra de fibra es estirada a través de un recipiente de impregnación abierto.
 - Se describe un procedimiento para revestir filamentos con una resina en el documento US 3.574.665 A, donde se estira un filamento único a través de un frasco de resina con un recipiente de mercurio líquido en el orificio abierto inferior del frasco.
- En el documento JP Sho 64-016 612, se describe un procedimiento para el revestimiento de un haz de fibras continuas con una resina fundida, en donde el haz de fibras es expandido antes de pasar a través del fundido de resina para asegurar un revestimiento uniforme y exento de burbujas.

Compendio

20

30

La presente descripción se refiere a rellenos de radios útiles en aplicaciones aeroespaciales tales como componentes estructurales de aeronaves. El relleno de radios es una estructura revestida, deformable, que comprende una estructura fibrosa continua o alargada y un revestimiento superficial de resina, pegajoso, formado tirando de una estructura fibrosa continua o alargada, seca, a través de un baño de resina calentada, en donde el relleno de radios revestido tiene una porción interior que está sustancialmente exenta de resina, y el revestimiento superficial de resina tiene un grosor sustancialmente uniforme.

Breve descripción de los dibujos

- La FIG. 1 ilustra una estructura de trenza ilustrativa que se puede usar para formar un relleno de radios revestido.
 - La FIG. 2 ilustra esquemáticamente un método y sistema de revestimiento de superficies para formar un relleno de radios revestido según una realización.
 - La FIG. 3 muestra una realización de un diseño de ojal a ser usado en el método de revestimiento representado en la FIG. 1.
- 40 La FIG. 4 es una microfotografía de una porción en sección transversal de una trenza de fibra revestida formada según el método de revestimiento representado en la FIG. 1.
 - La FIG. 5 muestra esquemáticamente la sección transversal de un tipo de estructura de preforma que tiene una cavidad a ser rellenada con rellenos de radios.
- La FIG. 6 es una microfotografía que muestra la sección transversal de una estructura de larguerillo infundida en la que se usan dos tipos de trenzas de fibra revestida como rellenos de radios.

Descripción detallada

Para piezas de materiales compuestos hechas de materiales preimpregnados, la práctica habitual ha sido usar el mismo material usado en la sección de unión, y enrollarlo para formar un relleno. Esta estrategia consume mucho tiempo, es ineficaz y tiene la desventaja particular de fabricar rellenos de longitud limitada. Para paliar este

inconveniente, algunas soluciones implican rellenos preimpregnados manufacturados hechos de filamentos continuos, donde varios filamentos son impregnados bien individualmente o bien arracimados entre sí. En algunos casos, estos filamentos pueden ser hechos pasar a través de una boquilla para preconformar el relleno hasta un perfil de sección transversal deseado, que imita el perfil de la cavidad que rellenarán. Se usan uno o más rellenos por cavidad, dependiendo del tamaño de la cavidad, el tamaño y forma del relleno, la capacidad del (de los) relleno(s) para rellenar la cavidad, el rendimiento mecánico deseado de la pieza y algunas otras restricciones, tales como el manejo del (de los) relleno(s), la colocación en la cavidad, la gestión del inventario del material, etc. En otra estrategia, se proporciona una máquina para tomar varias cintas preimpregnadas y producir un relleno de una longitud continua, y preconformado a un perfil deseado. Tales rellenos de radios preimpregnados tienen en común una gran cantidad de resina, típicamente 30% a 40% en peso del producto. La distribución de la resina es tal que generalmente ha empapado la inmensa mayoría de las fibras que forman el relleno. Los rellenos preimpregnados tienen usualmente algún nivel de pegajosidad, que puede ser aumentado durante el procedimiento de deposición calentando el relleno con una pistola de calor por ejemplo. El manejo, flexibilidad y maleabilidad de los rellenos preimpregnados es usualmente pobre, se hace difícil por la resina, que impide el movimiento libre de la estructura fibrosa del relleno, incluso cuando el relleno es calentado con una pistola de calor. Finalmente, en el caso de piezas compuestas hechas de materiales preimpregnados, también se desarrollaron rellenos de resina adhesivos como una alternativa a los rellenos preimpregnados. En este caso, el relleno está hecho en un 90% a 100% de resina, ocasionalmente con una tela ligera embutida en el relleno de resina para proporcionar características de manejo superiores.

10

15

45

50

55

60

20 En los últimos años, el número de piezas de material compuesto fabricadas por un procedimiento de Infusión de Resina (RI, por sus siglas en inglés) ha aumentado considerablemente. La RI no sólo se usa para fabricar pequeñas piezas complejas, sino que también se usa ahora para fabricar las alas enteras, u otras piezas muy grandes de la aeronave. Aunque, en algunos casos, la formación de las piezas por un procedimiento de preformación con tejidos puede eliminar la necesidad de un relleno - en el caso de preformas π por ejemplo - la gran mayoría de piezas RI, 25 especialmente las piezas grandes, aún se basan en géneros anchos dotados de pegajosidad o tejidos que son plegados para formar la forma deseada, lo que crea cavidades que necesitan ser rellenadas con rellenos. Los géneros anchos dotados de pegajosidad pueden ser enrollados hasta un relleno con forma de fideo. Este método sólo puede producir rellenos de longitud corta, y es con mucho la estrategia menos rentable. Otras estrategias se basan en impregnar parcialmente filamentos o cuerdas o trenzas individuales o múltiples con un agente de 30 pegajosidad. El propósito del agente de pegajosidad es proporcionar algún nivel de pegajosidad al relleno, a fin de posicionarlo en la cavidad mientras la preforma está siendo ensamblada. Por desgracia, la mayoría de los agentes de pegajosidad deben ser activados con calor para proporcionar su característica de pegajosidad. Esto requiere calentar el relleno con una pistola de calor, por ejemplo, durante su deposición. En algunos casos, el agente de pegajosidad puede ser una resina, basada en disolvente, pulverizable, lo que requiere la total retirada del disolvente, 35 presentando de este modo problemas de seguridad y de contenido de huecos laminados. Esto puede ser a veces una tarea difícil, que requiere más de un operario, y puede incluso llegar a ser cuestionable desde el punto de visto del riesgo para la seguridad y la posible degradación de materiales. Los intentos de usar rellenos preimpregnados o rellenos sólidos en una cavidad de una pieza a ser procesada por RI no han tenido mucho éxito, ya que la integración entre la pieza RI y el relleno preimpregnado, debido a diferencias en los ciclos de curado, no existe, y la 40 compatibilidad entre los materiales es pobre, dando como resultado problemas mecánicos.

Finalmente, se ha encontrado que los rellenos preconformados son difíciles de manejar y posicionar dentro de la cavidad a ser infundida con resina. Las cavidades de las piezas estructurales pueden tener perfiles complejos, por tanto, es importante hacer concordar la forma del relleno preconformado con el perfil de la cavidad. Este requisito de concordancia supone una carga innecesaria para los operarios de fabricación. En algunas aplicaciones, el perfil de la cavidad cambia incluso con la ubicación en la pieza. Es por tanto extremadamente difícil fabricar un relleno con una sección transversal variante que se adapte al perfil de la cavidad. Además, el coste asociado de tal relleno estaría muy lejos de la necesidad y desempeño de su función. Además, muchos rellenos preconformados convencionales son muy rígidos y no pueden ser doblados, corriendo el riesgo de dañar su perfil, y como tales, sólo pueden estar hechos de una longitud discreta por razones de manejo y expedición, limitando esto su atractivo. Para los rellenos que son algo menos rígidos, y pueden ser enrollados sobre núcleos de diámetro muy largo, p.ej., 50,8 centímetros (20 pulgadas) y más, son necesarios núcleos ranurados especiales para mantener la forma del relleno y evitar su retorcimiento. Además, la cantidad de relleno depositado en este tipo de núcleo está limitada usualmente por el espaciado de las ranuras y el tamaño del núcleo (diámetro y longitud). Estos requisitos de empaquetado aumentan el coste global de tal producto y reducen su atractivo.

Esta presente descripción se refiere a rellenos revestidos para uso en preformas compuestas que son sometidas a un procedimiento de infusión de resina (RI). Más específicamente, los rellenos revestidos toman la forma de rellenos continuos o alargados para rellenar una cavidad de una estructura de preforma de material compuesto tridimensional. Los rellenos revestidos son deformables y maleables para que puedan conformarse a diversas geometrías de cavidad. En una realización, el relleno continuo o alargado a ser revestido está en la forma de una estructura trenzada, continua, seca, por ejemplo, una trenza de fibras hecha de una pluralidad de hebras de fibra individuales entrelazadas en un patrón trenzado. La FIG. 1 ilustra una estructura de trenza ilustrativa que se puede usar para formar el relleno revestido. La trenza de fibras puede tener una porción interior sólida o un núcleo hueco. Los rellenos revestidos se denominan en la presente memoria "rellenos de radios". También se describe en la

presente memoria un método para formar un revestimiento superficial de resina sobre un relleno seco, continuo o alargado, por el cual el relleno revestido resultante conserva una superficie exterior pegajosa a temperatura ambiente. El relleno revestido se hace más rígido que el relleno no revestido original, pero es aún doblable/maleable.

El término "pegajoso" o "pegajosidad", como se emplea en la presente memoria, se refiere a la capacidad de los rellenos revestidos de pegarse a una superficie durante un periodo de tiempo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Infusión de resina (RI) es un término genérico que abarca técnicas de procesamiento tales como moldeo por transferencia de resina, infusión de resina líquida, moldeo por transferencia de resina asistido por vacío, infusión de resina con estampación flexible, infusión de resina asistida por vacío, infusión de película de resina, infusión de resina con presión atmosférica controlada, proceso asistido por vacío e inyección de línea única. La infusión de resina se puede usar en el proceso de fabricación de una pieza estructural, en el que se estira resina líquida en una preforma fibrosa seca que es mantenida a vacío. La preforma fibrosa seca puede tomar la forma de una pluralidad de capas o mantos de fibras de refuerzo secas ensambladas en una pila o disposición. Después, la preforma es colocada en un molde o bolsa de vacío, e inyectada o infundida directamente in situ con la resina matriz. Los rellenos de radios revestidos de la presente descripción se pueden usar para rellenar cavidades formadas dentro de la preforma fibrosa seca.

En una realización, los rellenos a ser revestidos están hechos de trenzas diseñadas de manera única que confieren una deformabilidad adaptable para aiustarse a diversos perfiles de cavidad. En particular, la deformabilidad del relleno es debida a la alta relación de fibras axiales sobre fibras inclinadas que forman la envoltura de la trenza. Las trenzas pueden estar hechas de 3 o más hilos entrelazados, descritos como hilos inclinados que forman un tubo hueco flexible y altamente deformable. En algunos casos, los hilos axiales también están entrelazados con los hilos inclinados para formar un tubo hueco flexible con una cohesión más alta, es decir, la trenza es más estable o menos deformable. Este tipo de estructura de trenza se llama trenza "triaxial" porque los hilos (es decir, hebras de fibra) están yendo en tres direcciones diferentes, contrario a la llamada trenza "biaxial" porque los hilos están dispuestos en dos direcciones diferentes solamente. En otros casos, la sección hueca de la trenza, biaxial o triaxial, puede ser rellenada con hilos longitudinales. Los hilos longitudinales se definen como el núcleo de la trenza, mientras que la estructura biaxial o triaxial de la trenza se define como la capa exterior o vaina o envoltura. Cuando se usan trenzas, el porcentaje en peso de fibras axiales como fibras situadas en el núcleo de la trenza o/y dentro de las fibras inclinadas es de al menos 50%, preferiblemente por encima de 65%, en base al peso total de la trenza. El revestimiento de resina es depositado uniformemente sobre la estructura exterior de la trenza, dejando la porción interior de la trenza sustancialmente exenta de resina. Esto a su vez permite que el núcleo de la trenza sea infundido durante el ciclo RI. La resina permanece sobre y dentro de la superficie exterior de la trenza creada por los hilos inclinados, debido a una combinación de una estructura de capas ligeras y una resina de baja fluidez a temperatura

Las arquitecturas de trenza específicas son función del propósito de rellenado de la trenza y el tamaño del relleno de radios. En general, las trenzas más gruesas, las de un diámetro por encima de 0,38 centímetros (0,150 pulgadas) se usan para rellenar el máximo volumen de la cavidad, y se diseñan con un núcleo envuelto por una funda biaxial, mientras que se usan trenzas más finas en los vértices de la cavidad y tienen un diseño triaxial. Sin embargo, se pueden desarrollar otros diseños de trenza para otras aplicaciones. En el caso de la construcción de núcleo y envoltura para las trenzas más gruesas, el núcleo y la envoltura biaxial son independientes el uno de la otra y permiten un movimiento independiente libre el uno en relación a la otra. Además, el núcleo contiene la inmensa mayoría de las fibras, al menos 50%, del relleno, y está hecho de hilos paralelos independientes que permiten un movimiento libre sin mucha restricción. Esto favorece un buen empaquetado del relleno en la cavidad. La envoltura exterior es independiente del núcleon con sus fibras en un ángulo largo en relación a la dirección longitudinal de la trenza, p.ej., menos que 35°. Esto favorece adicionalmente el buen manejo del relleno de radios. La capa exterior tiene un buen factor de cobertura, lo que ayuda a contener la resina sobre la trenza dentro de la vaina del relleno o su superficie.

En el caso del relleno de trenza triaxial, se desea una alta deformabilidad del relleno para rellenar los vértices de la cavidad. Como tal, la estructura de trenza es preferiblemente colapsable. Como tal, es muy adecuada para este propósito una estructura de trenza hueca. Los hilos axiales, que representan aproximadamente 50% en peso del relleno de trenza, proporcionarán una buena estabilidad longitudinal, que se necesita particularmente durante el procedimiento de revestimiento de resina, y consistencia en la deformabilidad y la colapsabilidad del producto. De manera similar a la trenza de núcleo-vaina, la cobertura de la trenza triaxial es alta, para ayudar a contener la resina dentro de la vaina exterior o sobre su superficie.

La FIG. 2 ilustra esquemáticamente un método y sistema de revestimiento de superficies para formar los rellenos de radios revestidos según una realización. El método y sistema de revestimiento de superficies incluye hacer pasar (es decir, estirar longitudinalmente bajo tensión) una estructura 2 fibrosa continua, seca, p.ej. una trenza de fibra, suministrada desde una bobina 1 fuente, a través de un baño 3 de resina calentada y hacia fuera a través de un ojal 4 deformable, por lo cual sólo se deposita la cantidad deseada de resina sobre la superficie exterior del relleno. La estructura fibrosa revestida que sale del baño 3 de resina calentada es enrollada después con un material de intercalación suministrado por una bobina 6 antes de ser enrollada sobre una bobina 7 de almacenamiento. El material de intercalación es extraíble y es una ayuda para el enrollado y almacenamiento, y no llega a ser una parte

integral del relleno revestido acabado. El material de intercalación permite que el relleno revestido sea enrollado sobre sí mismo y desenrollado.

El revestimiento de resina del relleno de radios es controlado por la viscosidad de la resina, el procedimiento de revestimiento y las características de la estructura fibrosa no revestida. Para un relleno de radios dado, la cantidad depositada deseada de resina es controlada por condiciones de procesamiento tales como la temperatura de la resina, que afecta a la viscosidad de la resina, la velocidad de línea, que afecta al tiempo de residencia del relleno no revestido en la resina, y el diámetro del ojal a través del cual sale el relleno del baño de resina, que afecta a cuánta resina es exprimida fuera del relleno revestido. El diámetro interno del agujero en el ojal es controlado y funciona con otros factores de control para proporcionar el contenido de resina de revestimiento deseado. Los principales factores de control incluyen:

- (a) Dimensión de la abertura del ojal (dimensión ID)
- (b) Temperatura de la resina (que afecta a la viscosidad de la resina durante el revestimiento)
- (c) Nivel de resina en el baño de resina
- (d) Edad de la resina
- 15 (e) Velocidad de línea

5

10

20

25

El tiempo de contacto del relleno continuo con el baño de resina es determinado por el nivel de resina y la velocidad de línea. La viscosidad del baño de resina durante el procedimiento de revestimiento es controlada por calentamiento para permitir un revestimiento superficial relativamente liso y uniforme, y puede estar en el intervalo de 0,05 Pa·s - 100 Pa·s (0,50 Poises - 1.000 Poises) dependiendo de la superficie del relleno a ser revestido (p.ej. rugosidad, textura del tejido de la trenza). La temperatura del baño de resina calentada durante el revestimiento superficial puede estar en el intervalo de 37,78 °C - 148,89 °C (100 °F - 300 °F), dependiendo del tipo de resina que se usa. Se puede usar cualquier medio de calentamiento convencional para calentar el baño de resina, por ejemplo, calentadores de bandas alrededor de un recipiente metálico para proporcionar la fuente de calor. La velocidad de línea puede variar de 5,08 cm/s a 76,25 cm/s (10 a 150 pies por minuto (fpm)), preferiblemente 15,25 cm/s a 30,5 cm/s (30 fpm a 60 fpm). El nivel de resina dentro del baño de revestimiento afecta directamente al contenido de resina del relleno revestido aumentando el tiempo de residencia del relleno no revestido. La tensión superficial de la resina también actúa para bajar el nivel de resina antes de la entrada en el ojal.

El ojal está fabricado a partir de un material deformable, y está dimensionado para ser el mismo o ligeramente menor que el diámetro sólido del relleno continuo/trenza a ser revestido. Por ejemplo, se puede usar un ojal de 3,175 mm (0,125 pulgadas) de ID para revestir una trenza con 3,76 mm (0,148 pulgadas) de diámetro exterior (OD), y se puede usar un ojal de 2,03 mm (0,08 pulgadas) de ID para revestir una trenza con 2,03 mm (0,08 pulgadas) de OD. En algunas realizaciones, para aumentar el contenido de resina del relleno revestido, el diámetro interior del ojal puede ser aumentado para que sea ligeramente más grande que el diámetro del relleno continuo/trenza a ser revestido. Se ha encontrado que los ojales de caucho son adecuados para el sistema de revestimiento de la presente descripción. Debe entenderse, sin embargo, que se puede usar otro material elastomérico para hacer el ojal. La FIG. 3 muestra una realización de un diseño de ojal adecuado (vista en sección transversal a la izquierda, y vista desde arriba a la derecha). Debe advertirse que la geometría del ojal puede ser variada para adecuarse a las diferentes geometrías de sección transversal del relleno (p.ei., triángulo, cuadrado, óvalo, etc.).

- El relleno revestido resultante producido por el método de revestimiento representado en la FIG. 2 es un relleno de radios deformable/maleable con un contenido de resina controlado. El grosor del revestimiento de resina del relleno revestido es sustancialmente uniforme. La continuidad del revestimiento superficial es aproximadamente 90%-100%. Hay algo de penetración de la resina en la porción exterior de la estructura fibrosa, pero la porción interior de la estructura fibrosa permanece sustancialmente exenta de resina.
- La FIG. 4 es una microfotografía de una porción transversal de una trenza de fibra revestida formada según el método de revestimiento representado por la FIG. 2. Esta vista en sección transversal muestra que la resina forma un revestimiento en la porción exterior de la trenza revestida, mientras que las fibras del núcleo en la porción interior de la trenza revestida permanecen exentas de resina.
- La cantidad de resina depositada sobre el relleno no revestido puede oscilar de 5% a 50%, preferiblemente 10%-30%, más preferiblemente aproximadamente 15%-20% en peso en base al peso total del relleno revestido, y se adapta para cumplir los requisitos de la aplicación pretendida. El contenido de resina y revestimiento superficial impiden sustancialmente que el relleno revestido restringa el flujo de resina durante el proceso RI cuando se fabrica la pieza estructural. El método de revestimiento desarrollado descrito en la presente memoria es muy robusto y estable, y permite la deposición consistente de una cantidad deseada de resina sobre el relleno.
- Los rellenos de radios revestidos con resina pueden ser producidos económicamente en un intervalo de diámetros de aproximadamente 0,254 mm a 38,1 mm (0,010 pulgadas a 1,5 pulgadas) para la mayoría de los fines, y puede

estar en el intervalo de 1,02 mm a 10,16 mm (0,04 pulgadas a 0,4 pulgadas) para ciertos fines pretendidos.

La estructura fibrosa continua o alargada a ser revestida puede estar hecha de fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras hechas de polímero, carbono, grafito, vidrio, cuarzo, aramida (p.ej., Kevlar), PBO, polietileno, óxido inorgánico, carburo, cerámica, metal o combinaciones de los mismos.

- La resina de revestimiento puede ser una formulación de revestimiento que contiene una o más resinas termoendurecibles que incluyen, pero no se limitan a, miembros del grupo que consiste en resina epoxi, resina de adición-polimerización, resina de bis-maleimida, resina de éster de cianato, resina fenólica, resinas de poliéster, resinas de ésteres vinílicos, y combinaciones de las mismas.
- Además, la resina puede ser una resina de fusión en caliente, lo que significa que la resina es una resina exenta de disolventes que es líquida a temperaturas mayores que la temperatura ambiente y un sólido o semisólido a temperatura ambiente. Los procedimientos de revestimiento por fusión en caliente se basan en controlar la viscosidad del polímero resinoso con la temperatura. Cuando se usa una resina epoxi de fusión en caliente, la resina puede ser precalentada en una estufa (p.ej., a 37,78 °C 121,11 °C o 100 °F 250 °F) antes del inicio del proceso de revestimiento, para permitir que la resina sea vertida en el recipiente del proceso.
- Los ejemplos de resinas basadas en epoxi adecuadas para la formulación de revestimiento incluyen la resina 15 Cycom® 890 RTM y la resina Cycom® 823 RTM, de Cytec industries Inc. (ambas son resinas epoxi líquidas diseñadas para moldeo por transferencia de resina). Otras posibles resinas basadas en epoxi que se pueden usar incluyen una resina epoxi seleccionada de N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (p.ej. "MY 9663", "MY 720" o "MY 721", comercializadas por Ciba-Geigy), viscosidad 10-20 Pa·s a 50 °C (MY 721 es una versión de MY 720 de menor viscosidad y está diseñada para temperaturas de uso más altas); N,N,N',N-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-20 diisopropilbenceno (p.ej. Epon 1071, comercializado por Shell Chemical Co.), viscosidad 1,8-2,2 Pa s)18-22 Poises) a 110 °C; N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1-4-diisopropilbenceno (p.ej. Epon 1072, comercializado por Shell Chemical Co.), viscosidad 3-4 Pa·s (30-40 Poises) a 110 °C; éteres de triglicidilo de p-aminofenol (p.ej. "MY 0510", comercializado por Ciba-Geigy), viscosidad 0,55-0,85 Pa·s a 25 °C; preferiblemente de viscosidad 8-20 Pa·s a 25 °C; preferiblemente esto constituye al menos 25% de los componentes epoxi usados; materiales basados en 25 éteres de glicidilo de bisfenol A tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (p.ej. "DER 661", comercializado por Dow, o "Epikote 828", comercializado por Shell), y resinas novolaca preferiblemente de viscosidad 8-20 Pa·s a 25 °C; éteres de glicidilo de resinas novolaca de fenol (p.ej. "DEN 431" o "DEN 438", comercializados por Dow); 1,2ftalato de diglicidilo, p.ej. GLYCEL A-100; derivado de diglicidilo de dihidroxidifenilmetano (Bisfenol F) (p.ej. "PY 306", 30 comercializado por Ciba Geigy) que está en la clase de baja viscosidad. Otros precursores de resina epoxi incluyen cicloalifáticos tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,- -4-epoxiciclohexano (p.ej. "CY 179", comercializado por Ciba Geigy) y los de la gama "Bakelite" de Union Carbide Corporation.

Son ejemplos de resinas de adición-polimerización las acrílicas, vinilos, bis-maleimidas, y poliésteres insaturados.

Las resinas de bismaleimida adecuadas son resinas curables por calor que contienen el grupo maleimido como funcionalidad reactiva. El término maleimida, como se emplea en la presente memoria, incluye mono-, bis-, tris-, tetrakis-, y maleimidas funcionales superiores y sus mezclas también, a menos que se indique lo contrario. Se prefieren resinas de bismaleimida con una funcionalidad media de aproximadamente dos. Las resinas de bismaleimida así definidas se preparan por la reacción de anhídrido maleico o un anhídrido maleico sustituido tal como anhídrido metilmaleico con una di- o poliamina aromática o alifática. Las estrechamente relacionadas resinas de nadicimida, preparadas de manera análoga a partir de una di- o poliamina pero en donde el anhídrido maleico se sustituye por un producto de reacción Diels-Alder de anhídrido maleico o un anhídrido maleico sustituido con un dieno tal como ciclopentadieno, también son útiles. Como se emplea en la presente memoria, el término bismaleimida incluirá las resinas de nadicimida. También son útiles las mezclas de resina "eutécticas" de bismaleimida que contienen varias bismaleimidas. Tales mezclas tienen generalmente puntos de fusión que son considerablemente más bajos que las bismaleimidas individuales.

En una realización, la resina usada para revestimiento superficial es una resina basada en epoxi que ha sido modificada con un modificador de viscosidad, de tal modo que la compatibilidad del procedimiento y del rendimiento se conserva, pero la viscosidad ambiente es tal que produce una pegajosidad superficial para fines de posicionamiento y comportamiento de baja fluidez. El modificador de viscosidad se puede seleccionar de polímeros termoplásticos y cauchos. Tal resina modificada es una versión de la resina modificada de baja fluidez usada en procedimientos de infusión de resina, que es usualmente una resina de baja viscosidad, de alta fluidez, que satisface los requisitos del procedimiento RI. La formulación de resina de baja fluidez se consigue añadiendo un polímero termoplástico o caucho de alta viscosidad a la resina epoxi base de baja viscosidad en una cantidad que oscila de 5% a 20% en base al peso total de la formulación de resina, preferiblemente 10 a 15%, dependiendo del tipo de epoxi, el tipo de agente de curado y la fluidez deseada de la resina. Además, el revestimiento superficial de resina se formula para que sea compatible con el procedimiento de infusión de resina con respecto a la pegajosidad y comportamiento reológico durante la fabricación de estructuras de materiales compuestos.

50

55

El modificador de viscosidad termoplástico se puede seleccionar de, pero no se limita a, un grupo que consiste en derivados de celulosa, poliéster, poliamida, polimida, policarbonato, poliuretano, poli(metacrilato de metilo),

poliestireno, poliaromáticos; poliesteramida, poliamidaimida, polieterimida, poliaramida, poliarilato, poliacilato, poli(éster)carbonato, poli(metacrilato de metilo/acrilato de butilo), polisulfona, polietersulfona, co-polímero de polieteretersulfona y polietersulfona, polieteretersulfona, polieteretercetona, polieteretercetona PEEK, (polietercetona-cetona) PEKK, náilon, caucho y combinaciones de los mismos. Como ejemplo, un modificador de viscosidad termoplástico disponible en el mercado que se puede usar es Cytec KM® 180 (co-polímero de polietersulfona (PES) y polieteretersulfona (PES) disponible en Cytec Industries).

5

20

25

30

35

40

Como ejemplo, la formulación de revestimiento de resina de baja fluidez puede estar comprendida de una resina líquida basada en epoxi, p.ej. Cycom® 890 RTM o Cycom® 823 RTM, que ha sido modificada añadiendo un copolímero PES-PEES, p.ej. Cytec KM® 180, como modificador de viscosidad.

La formulación de resina de revestimiento superficial puede comprender además aditivos convencionales, tales como un agente de curado y/o un catalizador. También se pueden añadir modificadores de fluidez adicionales, tales como partículas de sílice (p.ej. Cabosil, de Cabot Corp.) a la formulación de revestimiento de resina para afinar adicionalmente la viscosidad de la resina. Debe entenderse que la viscosidad de la resina influye en el procedimiento de revestimiento, el tiempo de pegajosidad al exterior del relleno revestido, y la reacción del relleno al procedimiento RI. El "tiempo de pegajosidad al exterior" se refiere al tiempo de exposición a las condiciones ambientales durante el cual el producto puede proporcionar una pegajosidad de posicionamiento, medido en horas o días

El relleno de radios revestido producido por el método de revestimiento descrito en la presente memoria se puede usar para rellenar la cavidad radial creada en piezas estructurales de materiales compuestos. Este concepto también se puede usar en otras aplicaciones donde cavidades creadas por la unión de capas de tela forman una sección específica que debe ser rellenada. Además, el relleno de radios revestido es para ser usado en aplicaciones donde piezas de materiales compuestos son fabricadas por un procedimiento RI.

Se describirá un ejemplo de la aplicación para los rellenos de radios revestidos con referencia a la FIG. 5. Cuando dos secciones con forma de "L" de preformas de fibra son unidos para formar una sección con forma de "T" sobre una superficie sustancialmente plana, se forma una cavidad con vértices. Cada una de las secciones de la preforma con forma de "L" está compuesta de una pluralidad de capas fibrosas. La FIG. 5 muestra la sección transversal de este tipo de estructura de preforma. Este tipo de estructura de preforma es adecuado para la fabricación de un larguerillo para aeronaves. Esta cavidad puede ser rellenada con los rellenos de radios revestidos de la presente descripción, y las secciones de la preforma junto con la cavidad son posteriormente infundidas con resina líquida a vacío. Los rellenos de radios deben ser posicionados fácilmente dentro de la cavidad, conformarse a ella, y no deben afectar al procedimiento de Infusión de Resina ni al rendimiento de la pieza estructural final. El diseño del relleno de radios es función de la forma y tamaño de la cavidad, así como la posición y el papel del relleno en la cavidad. Para la aplicación mostrada en la FIG. 5, los rellenos de la cavidad pueden estar basados en dos estructuras trenzadas diferentes, teniendo cada una un papel de rellenado específico. La primera trenza puede tener una estructura de núcleo/vaina y es la más gruesa de los dos tipos de trenza. Su propósito es rellenar el máximo espacio de la cavidad. La segunda trenza puede tener un diseño hueco, y su propósito es rellenar los vértices de la cavidad, y como tal debe ser altamente deformable y colapsable. El diseño de la trenza contribuye al buen rendimiento de manejo del relleno de la cavidad. La FIG. 6 es una microfotografía que muestra la sección transversal de una estructura de larguerillo infundida en la que se usan dos tipos de trenzas de fibra discutidos anteriormente. Las trenzas con el diseño hueco se colocan en los vértices de la cavidad.

Las características de los rellenos de radios fabricados de la manera descrita anteriormente incluyen:

- (a) Revistiendo sólo superficialmente la superficie del relleno, una porción interna seca es retenida en el relleno revestido que ayuda a la evacuación de aire durante el procedimiento de deposicióno manteniendo canales de vacío altamente permeables dentro de la preforma de material compuesto.
- 45 (b) Reteniendo una porción interior seca, el relleno de radios revestido también permite un nivel más alto de manipulación que uno conseguido con un relleno totalmente impregnado, ya que la resina limita la flexibilidad y manejo del relleno.
 - (c) Modificando la resina para pegajosidad y manejo, el producto de relleno revestido puede ser posicionado (y reposicionado) con facilidad, a la vez que se optimiza la vida al exterior del relleno.
- 50 (d) Los rellenos de radios revestidos con resina son compatibles con su entorno durante la infusión de resina, es decir, los materiales circundantes.
 - (e) La adición de un modificador termoplástico, tal como Cytec KM 180, proporciona un grado de endurecimiento a la resina base.
- (f) La adición de un modificador termoplástico modifica además la pegajosidad al exterior característica del relleno impidiendo la migración de la resina a la porción interior del relleno.

Los rellenos de radios revestidos diseñados y fabricados según la presente descripción son asequibles, y reducen

adicionalmente el coste global de fabricación de la pieza de material compuesto, al simplificar el procedimiento de fabricación de la pieza. El procedimiento de revestimiento con resina para fabricar tal producto es sencillo, elegante pero robusto, así como muy eficaz, y da como resultado un producto final con muy poca variación.

Eiemplos

5 El método de revestimiento y el relleno revestido de la presente descripción pueden ser ilustrados por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

10

15

20

Usando el sistema de revestimiento ilustrado por la FIG. 2, se revistió una trenza de carbono seca continua tirando de la trenza a través de un baño de resina que contenía resina epoxi de fusión en caliente (Cycom® 890 RTM) modificada con un modificador de viscosidad termoplástico (Cytec KM® 180) y hacia fuera a través de un ojal de caucho provisto en el fondo del recipiente del baño de resina. La trenza tenía una envoltura biaxial que rodeaba a un núcleo de fibras axiales longitudinales, y un diámetro exterior (OD) de 3,76 mm (0,148 pulgadas). El ojal tenía un diámetro interior (ID) de 3,18 mm (0,125 pulgadas). La temperatura del baño de resina era 78 °C (173 °F), el nivel de resina era 25,4 mm (1 pulgada), y la velocidad de línea era 24,38 cm/s (48 fpm). La trenza revestida resultante tenía un contenido de resina de 6,2% en base al peso total de la trenza revestida, y la porción interior de la trenza estaba exenta de resina.

Ejemplo 2

Usando el sistema de revestimiento ilustrado por la FIG. 2, se revistió una trenza de carbono seca continua tirando de la trenza a través de un baño de resina que contenía la misma formulación de resina descrita en el Ejemplo 1. La trenza tenía una envoltura biaxial que rodeaba a un núcleo de fibras axiales longitudinales, y un diámetro exterior (OD) de 2,03 mm (0,08 pulgadas). El ojal usado en el recipiente del baño de resina tenía un diámetro interior (ID) de 2,03 mm (0,08 pulgadas). La temperatura del baño de resina era 51,67 °C (125 °F), el nivel de resina era 50,8 mm (2 pulgadas), y la velocidad de línea era 7,62 cm/s (15 fpm). La trenza revestida resultante tenía un contenido de resina de 29% en base al peso total de la trenza revestida, y la porción interior de la trenza estaba exenta de resina.

REIVINDICACIONES

- 1. Un relleno de radios revestido, deformable, que comprende una estructura fibrosa continua o alargada y un revestimiento superficial de resina, pegajoso, en donde dicho relleno de radios revestido tiene una porción interior que está sustancialmente exenta de resina y el revestimiento superficial de resina tiene un grosor sustancialmente uniforme
- 2. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 1, en donde la fracción de masa de la resina en el relleno de radios revestido está en el intervalo de 10 % a 30 % en base a la masa total del relleno de radios revestido.
- 3. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 1 o 2, en donde la estructura fibrosa es una estructura trenzada fibrosa compuesta de una pluralidad de hilos de fibra entrelazados en un patrón de trenza.
 - 4. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 3, en donde la estructura fibrosa es una trenza biaxial o triaxial.
 - 5. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 3, en donde la estructura trenzada fibrosa comprende un núcleo de hilos axiales longitudinales y una vaina exterior biaxial o triaxial.
- 15 6. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 3, en donde la estructura trenzada fibrosa comprende hilos axiales longitudinales que constituyen al menos 50% de la masa de la estructura trenzada fibrosa.
 - 7. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 3, en donde la estructura trenzada fibrosa comprende una vaina exterior biaxial o triaxial y un núcleo hueco.
- 8. El relleno de radios revestido deformable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el revestimiento superficial de resina comprende una resina basada en epoxi.
 - 9. El relleno de radios revestido deformable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el revestimiento superficial de resina comprende una resina basada en epoxi y un modificador de viscosidad que modifica la pegajosidad al exterior característica del relleno de radios revestido impidiendo la migración de la resina a la porción interior de la estructura fibrosa.
- 25 10. El relleno de radios revestido deformable según la reivindicación 9, en donde el modificador de viscosidad se selecciona de un grupo que consiste en derivados de celulosa, poliéster, poliamida, polimida, policarbonato, poliuretano, poli(metacrilato de metilo), poliestireno, poliaromáticos; poliesteramida, poliamidamida, poliarimida, poliarimida, poliarimida, poliarimida, polieterimida, polietersulfona, co-polímero de polieteretersulfona y polietersulfona, polietersulfona
 - 11. El relleno de radios revestido deformable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la estructura fibrosa comprende fibras hechas de polímero, carbono, grafito, vidrio, cuarzo, aramida, PSO, polietileno, óxido inorgánico, carburo, cerámica, metal o combinaciones de los mismos.
- 12. El relleno de radios revestido deformable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el diámetro exterior del relleno de radios revestido está en el intervalo de 0,254 mm a 38,1 mm (0,01 pulgadas a 1,5 pulgadas).
 - 13. Un método para formar un relleno de radios revestido de resina, que comprende:

suministrar una estructura (1) fibrosa continua a ser revestida;

5

40

45

- proporcionar una formulación de resina calentada en un recipiente (3), teniendo dicho recipiente (3) una pared de fondo y un ojal (4) deformable posicionado a través de dicha pared de fondo, estando provisto dicho ojal (4) de un agujero a su través que está dimensionado para permitir que la estructura (1) fibrosa pase a su través y al mismo tiempo controlar la cantidad de resina depositada sobre la superficie exterior de la estructura (1) fibrosa; y tirar de la estructura (1) fibrosa a través de la formulación de resina y hacia fuera a través del ojal (4), por lo que sólo se deposita una cantidad deseada de resina sobre la superficie exterior del relleno, en donde el tiempo de contacto de la estructura fibrosa con la formulación de resina es controlado controlando la velocidad de línea y el nivel de resina de la formulación de resina en el recipiente (3), y en donde la viscosidad de la formulación de resina es controlada para permitir la formación de un revestimiento de resina con grosor sustancialmente uniforme.
 - 14. El método según la reivindicación 13, en donde la estructura (1) fibrosa continua a ser revestida está en la forma de una estructura trenzada fibrosa compuesta de una pluralidad de hebras de fibra entrelazadas en un patrón de trenza.
- 50 15. El método según la reivindicación 13 o 14, en donde la formulación de resina comprende una o más resinas epoxi y un modificador de viscosidad para modificar la pegajosidad al exterior característica del relleno de radios revestido impidiendo la migración de la resina a la porción interior de la estructura (1) fibrosa, y dicho modificador de

viscosidad está presente en una fracción de masa de 5% a 20% en base a la masa total de la formulación de resina.

- 16. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde la viscosidad de la formulación de resina calentada es mantenida en el intervalo de 50 mPa·s a 100 mPa·s (0,50 Poises 1.000 Poises), el nivel de resina es mantenido en el intervalo de 6,35 mm a 76,2 mm (0,25 pulgadas 3,0 pulgadas) dentro del recipiente, y la velocidad de línea está en el intervalo de 5,08 cm/s a 76,20 cm/s (10 150 pies por minuto (fpm)).
- 17. Un sistema para formar un relleno de radios revestido, que comprende:

5

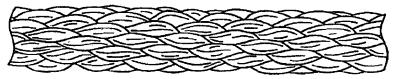
10

una fuente (2) para suministrar una estructura (1) fibrosa continua, seca, a ser revestida;

un baño de resina calentada en un recipiente (3), en donde dicho recipiente tiene una pared de fondo y un ojal (4) deformable posicionado a través de dicha pared de fondo, estando provisto dicho ojal (4) de un agujero a su través que está dimensionado para permitir que la estructura fibrosa pase a su través y al mismo tiempo controlar la cantidad de resina depositada sobre la superficie exterior de la estructura fibrosa; y un mecanismo (7) para tirar de la estructura fibrosa continua a través del baño de resina y hacia fuera a través del ojal (4).

- 18. El sistema según la reivindicación 17, en donde la estructura (1) fibrosa está en la forma de una estructura trenzada fibrosa compuesta de una pluralidad de hebras de fibra entrelazadas en un patrón de trenza.
- 15 19. Una preforma de fibra tridimensional adecuada para infusión de resina, que comprende:

una pluralidad de capas de fibras de refuerzo, secas, configuradas para formar una estructura de forma tridimensional con al menos una cavidad; y uno o más rellenos de radios revestidos deformables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 posicionados en la cavidad.



Trenza no revestida

FIG.1

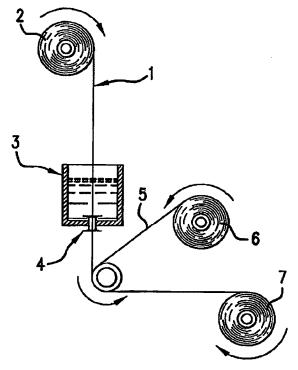


FIG.2

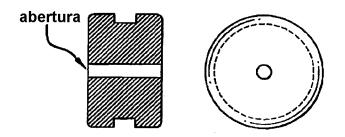


FIG.3



FIG.4

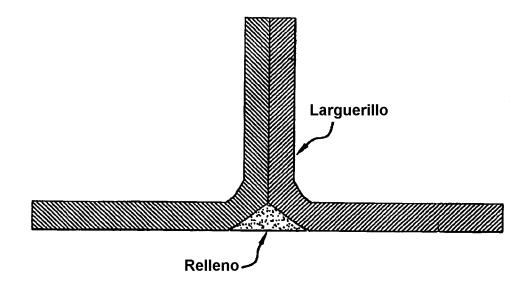


FIG.5

