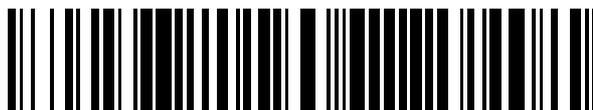


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 627**

51 Int. Cl.:

B29C 35/02 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012 E 12790396 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2782734**

54 Título: **Curado de materiales compuestos que comprenden resinas de curado latentes**

30 Prioridad:

23.11.2011 DK 201170641

24.11.2011 DK 201170645

24.11.2011 US 201161563561 P

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

27.01.2016

73 Titular/es:

VESTAS WIND SYSTEMS A/S (100.0%)

Hedeager 42

8200 Aarhus N, DK

72 Inventor/es:

BECH, ANTON

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 557 627 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

Curado de materiales compuestos que comprenden resinas de curado latentes

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para curar un material compuesto. El método permite un curado eficaz sin las desventajas asociadas con el sobrecalentamiento.

Antecedentes de la invención

10 Las resinas curables que están reforzadas con materiales fibrosos (materiales compuestos) son componentes usados comúnmente en las industrias del automóvil, de las turbinas eólicas y aeroespacial. Tales materiales son de peso ligero, fáciles de moldear y tienen buenas propiedades mecánicas. El documento US2011229720 se refiere a técnicas y equipos usados para curar piezas compuestas. Da a conocer un método y un aparato que emplean calentamiento por inducción de herramientas laminadas adaptadas. Se consigue un control de la temperatura relativamente preciso y rápido con respecto a un apilamiento de piezas a través del uso de un enfriamiento adaptado a medida para eliminar el exceso de calor en zonas localizadas provocado por las reacciones exotérmicas en el componente de resina.

15 El curado de resinas curables implica reacciones de polimerización y de reticulación entre los componentes de resina, y es un proceso generalmente exotérmico. Durante el moldeo de materiales compuestos, el curado se inicia calentando el material compuesto hasta por encima de su temperatura de inicio de curado. Las denominadas resinas "latentes" tienen temperaturas de inicio de curado que están por encima de la temperatura ambiental, de modo que pueden almacenarse de manera segura y manipularse sin que se inicie el curado.

20 El curado de materiales compuestos gruesos es particularmente problemático ya que la entalpía de la resina curable acumula calor a lo largo del ciclo de curado. Es difícil disipar este calor del material compuesto durante la reacción, lo que significa que durante el curado se alcanzan temperaturas pico elevadas.

25 Para materiales compuestos gruesos, tales como materiales preimpregnados de fibra de carbono o vidrio, la energía de reacción del material preimpregnado es del orden de 100 J/g y esta energía puede dar lugar a un aumento de temperatura de aproximadamente 100 K además de la temperatura a la temperatura de inicio de curado. Para materiales preimpregnados de curado a 120°C típicos, la temperatura de inicio de curado es de aproximadamente 80°C. Tales materiales experimentarán temperaturas pico de hasta 180°C si el curado se realiza adiabáticamente. En materiales compuestos gruesos, la energía exotérmica producida por la reacción de curado aumentará la temperatura del núcleo de material hasta niveles elevados, ya que la energía no puede conducirse a las superficies para disiparse.

30 Entre otras cosas, las altas temperaturas producidas en materiales compuestos debido al curado exotérmico de la resina pueden provocar estrés térmico en herramientas de moldeo y distorsión térmica en los propios artículos moldeados.

35 Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un curado de materiales compuestos de manera controlada, sin generación de temperaturas pico elevadas.

Sumario de la invención

40 El/Los presente(s) inventor(es) ha(n) encontrado que pueden evitarse, o reducirse, temperaturas pico elevadas en las resinas de curado de materiales compuestos aplicando selectivamente calor sólo a una primera región de un material compuesto y permitiendo que el calor generado por la reacción exotérmica de curado se propague e inicie el curado en otras zonas del material compuesto.

Por tanto, la presente invención se refiere a un método para curar un material compuesto 10, comprendiendo dicho método;

- a. proporcionar un material compuesto 10 que comprende al menos una capa 12, 14 de material fibroso y resina curable 20;
- 45 b. aplicar calor sólo a una primera región 10' de dicho material compuesto 10, de modo que dicha primera región 10' se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado de dicha resina curable 20, iniciando así el curado de dicha resina curable 20 en dicha primera región 10';
- c. mantener el material compuesto 10 en un estado aislado, de modo que el curado de dicha resina curable 20 se extiende a regiones del material compuesto 10 fuera de dicha primera región 10'.

50 La invención también proporciona un método para la fabricación de un artículo conformado 100, comprendiendo dicho método las etapas a., b. y c. anteriores, comprendiendo además dicho método la etapa de moldear el material compuesto 10 según la forma deseada de dicho artículo conformado 100.

Aspectos y realizaciones adicionales de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones dependientes.

Leyendas de las figuras

La invención se describirá con referencia a las figuras esquemáticas adjuntas, en las que:

- 5 la figura 1 muestra un material compuesto según la invención, y cómo se calienta,
- la figura 2 muestra un material compuesto según la figura 1, que es un material laminado,
- la figura 3 ilustra la configuración experimental para el ejemplo 1,
- las figuras 4 y 5 muestran los resultados del curado del ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

10 *Realizaciones específicas de la invención*

Con referencia a la figura 1, la invención proporciona un método para curar un material compuesto 10. Se proporciona por primera vez un material compuesto 10 que comprende al menos una capa 12, 14 de material fibroso y resina curable 20.

- 15 El material fibroso puede comprender fibras (cortadas) continuas o discontinuas, o una combinación de las mismas. El material fibroso puede comprender fibras naturales, fibras minerales o fibras sintéticas o semisintéticas, o una combinación de las mismas. De la manera más adecuada, el material fibroso se selecciona del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de polietileno, fibras naturales o combinaciones de las mismas. De éstas, las fibras de carbono son las más preferidas ya que tienen un bajo coeficiente de expansión térmica.

- 20 El material fibroso se forma como una capa 12, 14. Las capas de material fibroso pueden ser independientemente capas de fibras tejidas, no tejidas o unidireccionales. Las capas 12, 14 pueden ser cintas individuales de fibras.

- En el método de la invención se usa al menos una capa 12, 14, aunque, de manera adecuada, está presente más de una capa 12, 14 (véase la figura 2). En tales casos, el material compuesto 10 es un material laminado compuesto 11 que comprende al menos dos capas 12, 14 de material fibroso. Si está presente más de una capa 12, 14, el curado de la resina actúa uniendo las capas entre sí, así como endureciendo el material compuesto 10.

- 30 En una realización preferida, al menos una de dichas capas 12, 14 del material fibroso está preimpregnada al menos parcialmente con dicha resina curable 20. En otras palabras, al menos una de dichas capas 12, 14 es un material preimpregnado (una capa impregnada con resina prefabricada) en el que ya está presente toda o la mayor parte de la resina para el producto laminado final. De manera adecuada, todas las capas 12, 14 del material compuesto 10 son materiales preimpregnados. Los materiales preimpregnados pueden comprender opcionalmente una o múltiples capas de refuerzo de fibra, tal como tejidos, no tejidos, haces de fibras, etc., o pueden comprender opcionalmente varias cintas impregnadas (los denominados materiales impregnados en forma de cinta). También se conocen los denominados "materiales impregnados divididos", fabricados a partir de materiales preimpregnados estratificados que luego se dividen en bandas o tiras. El material preimpregnado puede comprender haces o cintas de fibras.
- 35 En una realización de la invención, el material de fibra del material preimpregnado comprende cintas individuales y alineadas, y el material preimpregnado comprende un material impregnado en forma de cinta y/o un material impregnado dividido. Alternativamente, las fibras pueden ser tejidas, no tejidas, UD, trenzadas o similares.

- 40 Los materiales preimpregnados pueden estar completa o totalmente impregnados con resina, o alternativamente estar semiimpregnados (materiales semiimpregnados), lo que significa que el material preimpregnado comprende suficiente resina para embeber todas las fibras durante el curado, pero que inicialmente la resina se aplica sólo a parte de la capa, tal como a una superficie o entre fibras, dejando otras partes sin resina. De manera adecuada, el material preimpregnado puede ser un material semiimpregnado en el que está presente toda la resina para una impregnación total, pero en el que el material de fibra aún no está totalmente impregnado. La resina puede aplicarse, por ejemplo, sólo a la superficie de una capa de fibra. En una realización, el material preimpregnado puede comprender una capa de fibra totalmente impregnada y una capa de fibra completa o parcialmente seca adheridas o cosidas entre sí. Alternativa o adicionalmente, el material preimpregnado puede comprender partes impregnadas con resina entre partes no impregnadas a lo largo de su longitud, o bandas de partes no impregnadas.
- 45

- 50 El material compuesto 10 comprende una resina curable 20. La resina puede comprender un material orgánico seleccionado del grupo que consiste en polímeros termoplásticos o polímeros termoendurecibles o combinaciones de los mismos. Pueden preferirse materiales termoendurecibles con respecto a sistemas de termoplásticos ya que proporcionan más flexibilidad en la formulación de la resina así como procesamiento y proporcionan también una mejor rigidez y resistencia. La resina curable puede seleccionarse del grupo que consiste en resinas epoxídica, de poliéster, de éster vinílico, de poliimida, de éster de cianato, fenólica y de bismaleimida, y mezclas de las mismas; preferiblemente resina epoxídica. La resina curable puede ser una resina adhesiva o una resina de matriz. Los

poliésteres y polímeros epoxídicos pueden ser ventajosos para proporcionar buenas propiedades adhesivas, que permiten una unión aumentada a las fibras, altas propiedades mecánicas (especialmente rigidez y resistencia), una resistencia mejorada a la fatiga y microcraqueo, una degradación reducida por captación de agua y un aumento de la resistencia a la osmosis (degradación superficial debida a la permeabilidad al agua).

- 5 La resina puede comprender además cargas tales como, por ejemplo, sílice pirogénica que puede proporcionar ventajosamente fluidificación por cizalla (es decir, baja viscosidad cuando la resina está bajo cizalladura) mejorando de este modo la impregnación con resina.

- 10 Antes de, o durante, la fase de impregnación, pueden añadirse adicionalmente uno o más endurecedores al sistema de resina para que actúen como agente de curado. Además, pueden añadirse otros componentes al sistema de resina, tal como aceleradores, para obtener el curado a las temperaturas deseadas. Los endurecedores y aceleradores pueden añadirse al sistema de resina como partes secas (en forma de polvo) o como partes inyectables líquidas, por ejemplo si están dispersas en un portador líquido.

- 15 Tras la aplicación de calor, la resina curable 20 experimenta una unión química entre los componentes de resina (curado), que proporciona una estructura rígida dura. Normalmente, las resinas curables usadas en la presente invención tienen una temperatura de inicio de curado por debajo de la cual no tiene lugar el curado. El calentamiento de la resina hasta una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado inicia el curado. La temperatura de inicio de curado de la resina curable 20 es normalmente al menos de 70°C, preferiblemente al menos de 80°C, más preferiblemente al menos de 90°C. Mediante la selección de la resina y los componentes de la misma, el experto podrá adaptar a medida la temperatura de inicio de curado según se requiera.

- 20 En la primera etapa del método según la invención se aplica calor sólo a una primera región 10' de dicho material compuesto 10. Esto se ilustra mediante la flecha grande y el símbolo Δ en las figuras 1 y 2. Puede aplicarse calor mediante el uso de, por ejemplo, una o más placas de calentamiento, un hilo calefactor, aire caliente y/o lámparas infrarrojas.

- 25 La primera región 10' se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado de dicha resina curable 20. Por tanto, el curado de dicha resina curable 20 se inicia en dicha primera región 10'.

- 30 Como la reacción de curado es exotérmica, se produce calor. Como el material compuesto es térmicamente conductor, entonces se propaga calor desde la primera región 10', tal como se ilustra mediante las flechas más pequeñas en las figuras 1 y 2. La propagación de calor provoca un aumento de temperatura en el material compuesto circundante, hasta una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado. Entonces se inicia el curado de la resina en regiones del material compuesto 10 fuera de la primera región 10'. Manteniendo el material compuesto (en particular, las regiones fuera de la primera región 10') en un estado aislado, el curado de dicha resina curable 20 se extiende a regiones del material compuesto 10 fuera de la primera región 10'.

El curado se extiende en un proceso análogo a la propagación de un incendio por un bosque (tras una iniciación suficiente, el fuego puede propagarse de un extremo a otro del bosque).

- 35 Puede conseguirse un estado aislado empaquetando el material compuesto en un material aislante (por ejemplo poliestireno expandido), de modo que se minimizan las pérdidas de calor. De manera adecuada, el material compuesto 10 se mantiene en condiciones adiabáticas durante la extensión del curado; es decir, no tiene lugar una transferencia de energía al entorno. De manera adecuada, en el método según la invención, al menos las etapas b. y c. se llevan a cabo a vacío.

- 40 De manera adecuada, el curado de la resina curable 20 se extiende desde dicha primera región 10' por todo el material compuesto 10.

- 45 Dependiendo de la naturaleza de la resina y el material fibroso, y las condiciones externas a las que tiene lugar el curado, puede ser necesario precalentar el material compuesto en regiones fuera de la primera región 10' hasta una temperatura por encima de la temperatura ambiental, pero por debajo de la temperatura de inicio de curado. Por tanto se aumenta la energía térmica del material compuesto, lo que mejora la extensión del curado (ya que el aumento de temperatura que debe proporcionar la reacción exotérmica de curado en regiones fuera de la primera región 10' es menor). Por tanto, de manera adecuada, el material compuesto 10 se precalienta hasta una temperatura de al menos 40°C, preferiblemente al menos 50°C durante el curado.

- 50 De nuevo, dependiendo de las condiciones de curado y la naturaleza de la resina y el material fibroso, puede ser deseable, tras el inicio del curado al menos en dicha primera región 10', eliminar el calor de dicha primera región 10'. Esto proporciona ahorros en el uso de energía. Alternativamente, el calor puede mantenerse, o simplemente reducirse, en dicha primera región 10' mientras el curado se extiende a regiones fuera de la primera región 10'. Esto proporciona un control mejorado con respecto al curado (por ejemplo si el curado se ralentiza en regiones del material compuesto 10, puede aplicarse un calentamiento adicional).

- 55 Como se mencionó anteriormente, el método de la invención es particularmente útil para materiales compuestos relativamente gruesos, porque comúnmente se alcanzan temperaturas pico elevadas debido a la escasa disipación

de calor. Por consiguiente, el material compuesto usado en los métodos de la invención tiene de manera adecuada un grosor de al menos 10 mm, preferiblemente al menos 25 mm, más preferiblemente al menos 50 mm.

5 El método descrito anteriormente puede formar parte de un método más extenso para la fabricación de un artículo conformado 100. El método más extenso comprendería las etapas a., b. y c. como se expusieron anteriormente, y comprende además la etapa de moldear el material compuesto 10 según la forma deseada de dicho artículo conformado 100. De manera adecuada, el material compuesto 10 se moldea antes de calentarse en la etapa a.

El método de la invención puede llevarse a cabo como un procedimiento continuo o un procedimiento discontinuo.

10 Aunque se han descrito realizaciones preferidas de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada por las mismas y que pueden hacerse modificaciones sin apartarse de la invención. El alcance de la invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas, y se pretende que todas las realizaciones que se encuentran dentro del significado de las reivindicaciones, ya sea literalmente o por equivalencia, estén abarcadas por las mismas.

Ejemplo 1

Endurecimiento adiabático de una plancha de material preimpregnado de 18 mm de grosor.

15 Se proporcionó una capa de plancha de resina epoxídica reforzada con fibra de carbono de 18 mm de grosor, que comprendía endurecedor y promotor de modo que su temperatura de inicio de curado era de 75°C. Se dotó la plancha de termosensores 1-8 como se ilustra esquemáticamente en la figura 3. Se dispuso la plancha de modo que un extremo se solapaba sobre una placa de aluminio calentada 30.

Se ubicaron los termosensores 1-8 de la siguiente manera:

El sensor 1 está en la superficie de contacto entre el carbono y la placa de aluminio.

20 El sensor 2 está en la misma ubicación pero 12 mm por encima.

El sensor 3 está a 40 mm a la derecha de 1 y 2.

El sensor 4 está a 80 mm de 1.

El sensor 5 está a 120 mm de 1.

El sensor 6 está a 160 mm de 1.

25 El sensor 7 está a 200 mm de 1.

El sensor 8 está a 280 mm de 1.

Los sensores 3-8 también están 12 mm por encima en la plancha.

30 La plancha sólo está en contacto con la placa de aluminio calentada 30 en los sensores 1 y 2. El resto de la plancha está aislado con una placa de espuma blanca de 5 mm. La placa de aluminio sólo se calienta por un calor a la izquierda de la espuma. El material se sometió a vacío y se cubrió con 100 mm de espuma de PU para su aislamiento.

35 Las mediciones del sensor térmico se muestran en las figuras 4 y 5. Como puede observarse, una "onda" de curado (indicado mediante la exoterma) avanza desde la placa de aluminio a través de los sensores 1-8 por orden (en el sentido indicado por la flecha en la figura 3). El curado en el plano vertical puede observarse por el retardo en la exoterma entre los sensores 1 y 2.

Obsérvese que el calor se apagó a las 15:50. Obsérvese también que el material en los sensores 7 y 8 no se curó totalmente ya que el sistema no es totalmente adiabático.

40 Las figuras 4 y 5 muestran evidencias de que materiales compuestos latentes pueden producir curado mediante su propia energía en un curado adiabático si se inicia apropiadamente. El aumento de temperatura está limitado por el equilibrio entre la entalpía y la capacidad térmica del material. Se indica un aumento de temperatura de aproximadamente 100 K como el pico de material a 120°C. El calor parece propagarse lateralmente a una velocidad de aproximadamente 50 mm/h.

Conclusiones:

45 El método muestra un potencial significativo para curar materiales compuestos gruesos a bajas temperaturas exotérmicas y a un ritmo controlado. Cuanto más grueso sea el material, mejor, ya que el procedimiento puede ser más adiabático debido a una mayor masa térmica frente a pérdidas de calor.

REIVINDICACIONES

1. Método para curar un material compuesto (10), comprendiendo dicho método
 - a. proporcionar un material compuesto (10) que comprende al menos una capa (12, 14) de material fibroso y resina curable (20);
 - 5 b. aplicar calor a al menos una primera región (10') de dicho material compuesto (10), de modo que dicha primera región (10') se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado de dicha resina curable (20), curando así dicha resina curable (20) en dicha primera región (10');
 - 10 c. mantener el material compuesto (10) en un estado aislado, de modo que el calor de la reacción exotérmica de curado en dicha primera región (10') actúa calentando al menos una segunda región sin curar del material compuesto (10) hasta una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado de dicha resina curable (20) en dicha al menos una segunda región, de modo que el curado de dicha resina curable (20) se extiende desde regiones curadas a regiones sin curar del material compuesto (10) a una temperatura por encima de la temperatura de inicio de curado.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, en el que el material compuesto (10) es un material laminado compuesto (11) que comprende al menos dos capas (12, 14) de material fibroso.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto (10) se mantiene en condiciones adiabáticas durante la etapa (c).
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el curado de la resina curable (20) se extiende desde dicha primera región (10') por todo el material compuesto (10).
- 20 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto (10) se precalienta hasta una temperatura por encima de la temperatura ambiental, pero por debajo de la temperatura de inicio de curado de la resina curable (20), antes de la etapa b.
- 25 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, tras el inicio del curado al menos en dicha primera región (10'), se elimina el calor de dicha primera región (10').
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una capa (12, 14) del material fibroso está preimpregnada al menos parcialmente con dicha resina curable (20).
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material fibroso se selecciona del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de polietileno, fibras naturales o combinaciones de las mismas; preferiblemente fibras de carbono.
- 30 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina curable se selecciona del grupo que consiste en resinas epoxídica, de poliéster, de éster vinílico, de poliimida, de éster de cianato, fenólica y de bismaleimida y mezclas de las mismas; preferiblemente resina epoxídica.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina curable es una resina adhesiva o una resina de matriz.
- 35 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto tiene un grosor de al menos 10 mm, preferiblemente al menos 25 mm, más preferiblemente al menos 50 mm.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos las etapas b. y c. se llevan a cabo a vacío.
- 40 13. Método para la fabricación de un artículo conformado (100), comprendiendo dicho método las etapas a., b. y c. según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo además dicho método la etapa de moldear el material compuesto (10) según la forma deseada de dicho artículo conformado (100).
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el método se usa en la fabricación de una pala de turbina eólica.

45

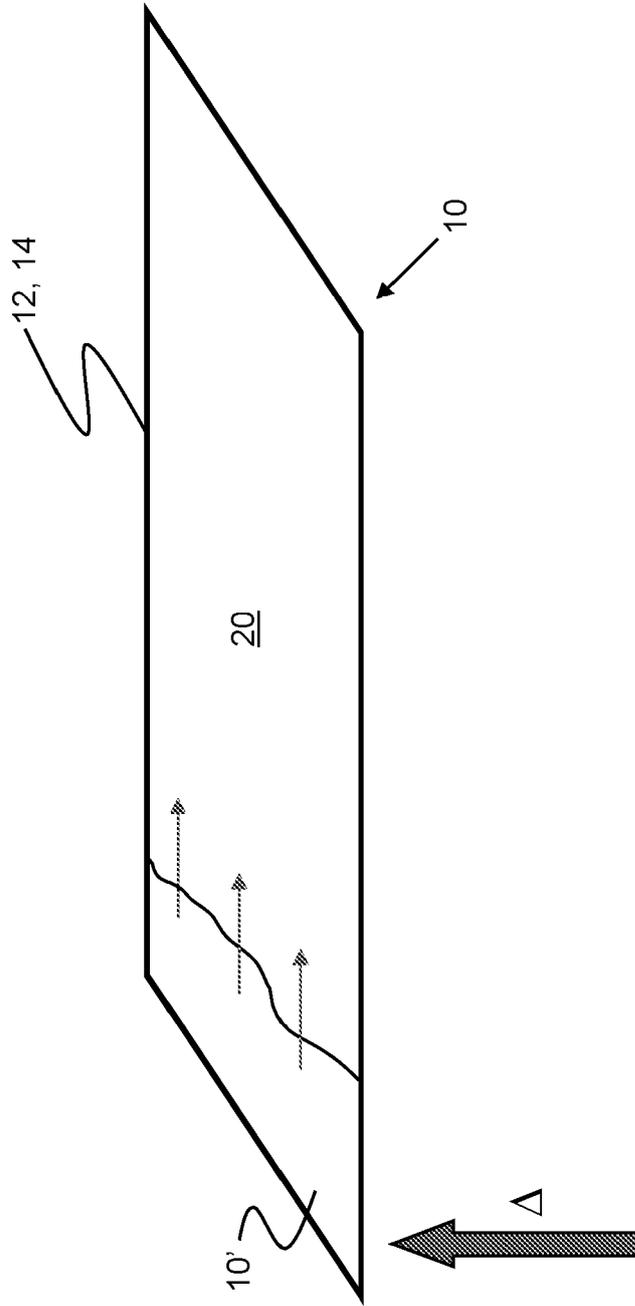


FIG. 1

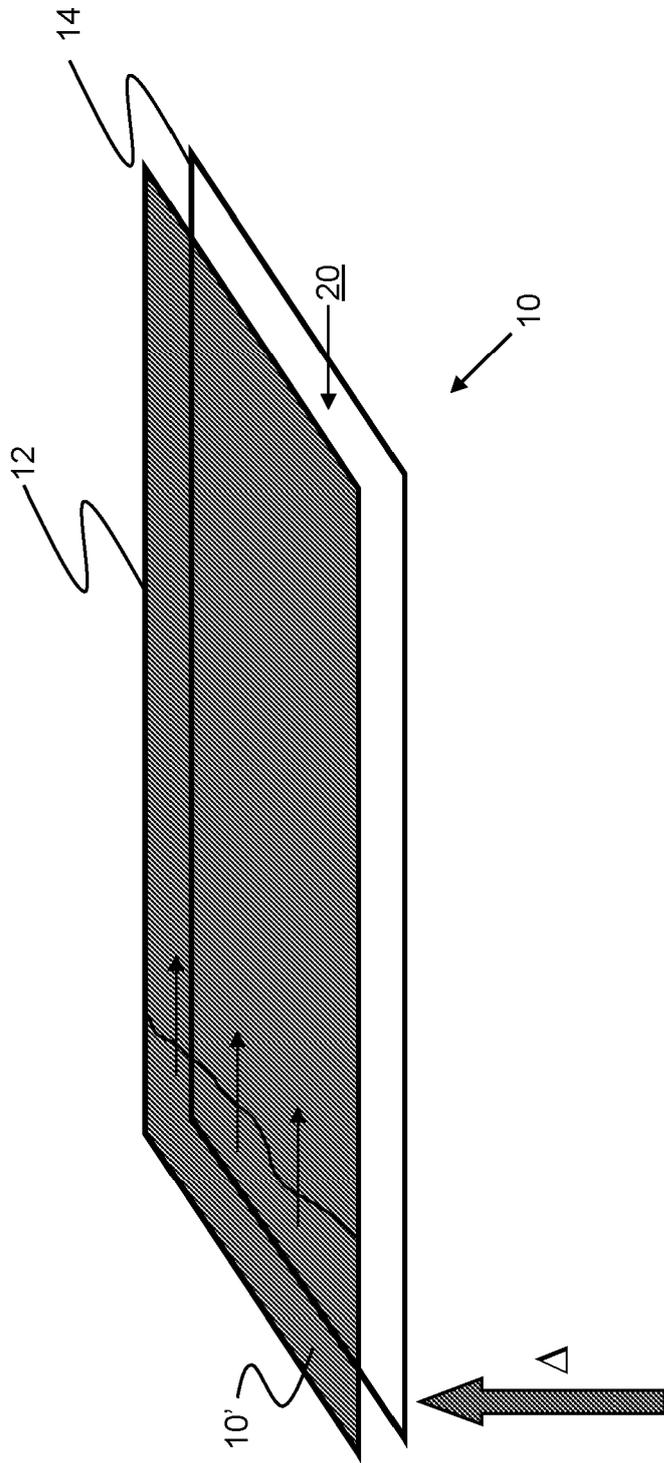


FIG. 2

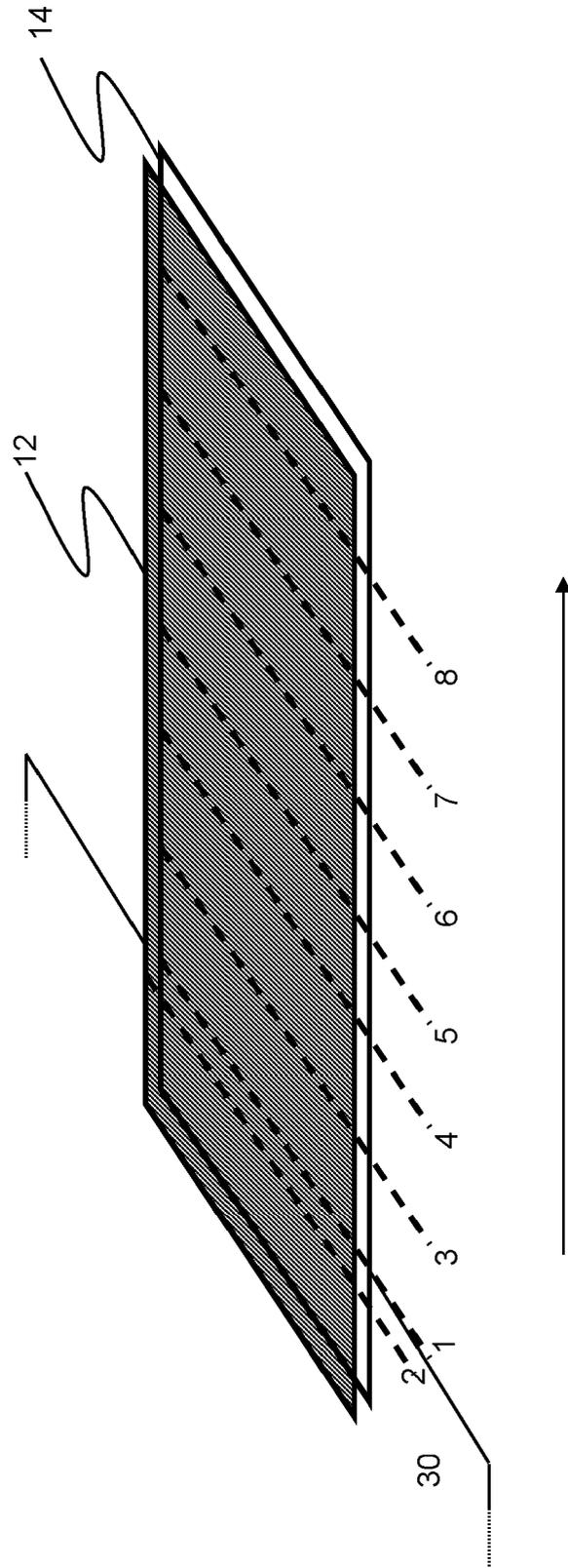


FIG. 3

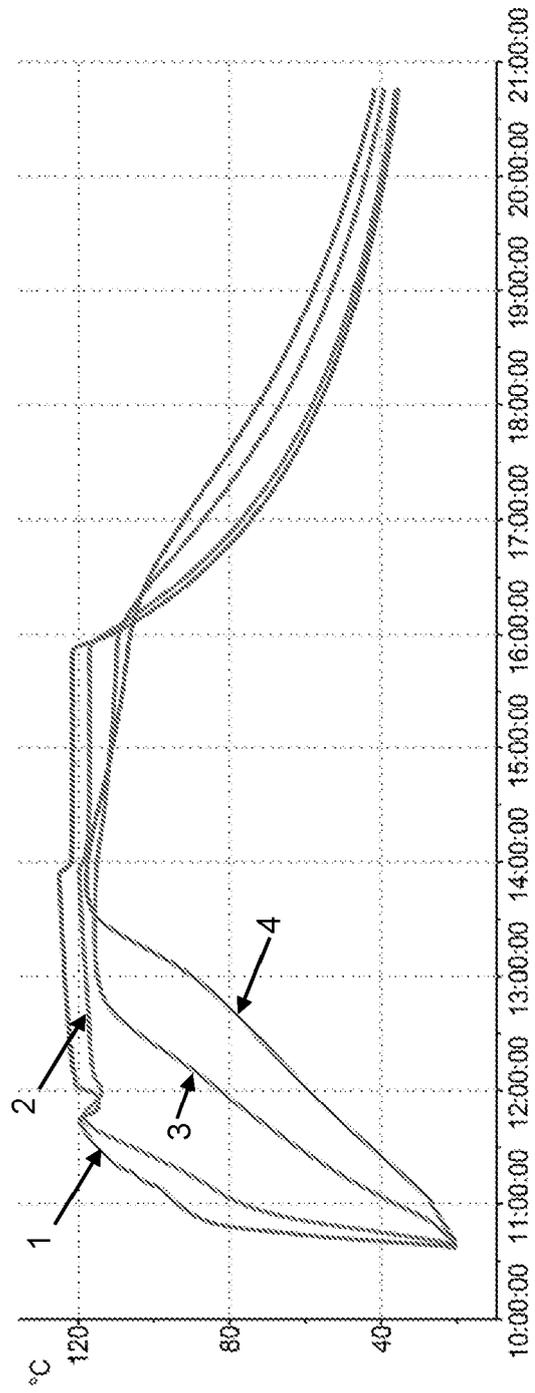


FIG. 4

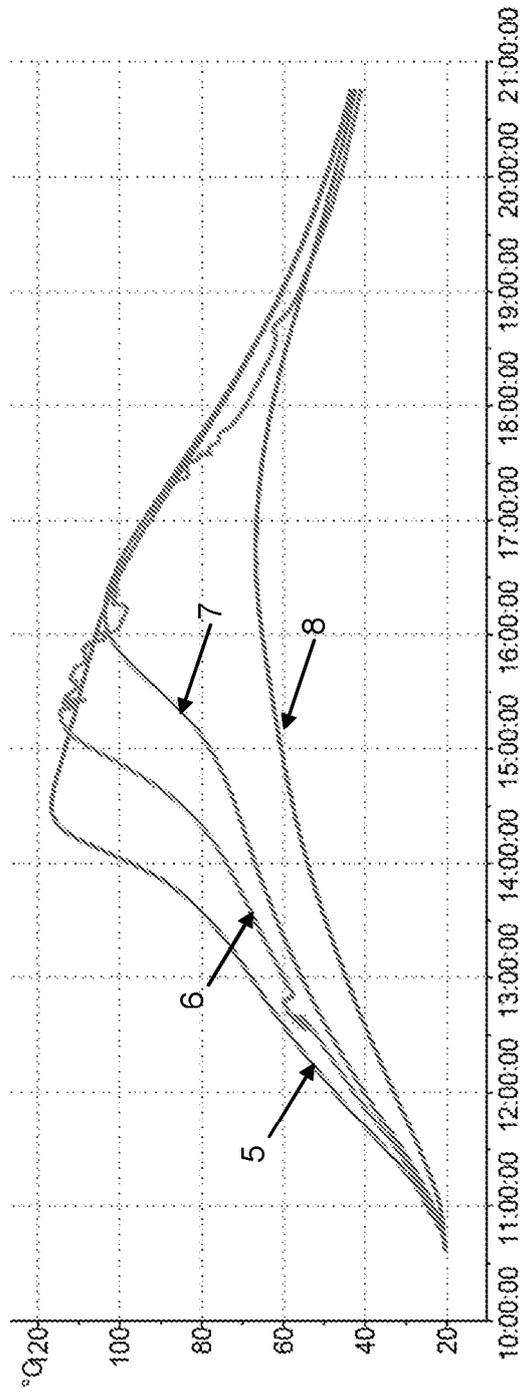


FIG. 5