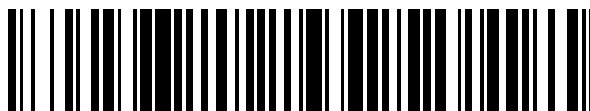


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 954**

51 Int. Cl.:

B29C 33/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2013 PCT/EP2013/053602**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13127708**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13705781 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2819821**

54 Título: **Tratamiento antiadherente de moldes compuestos**

30 Prioridad:

29.02.2012 FR 1251869

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

13.02.2017

73 Titular/es:

**ASSOCIATION POUR LES TRANSFERTS DE
TECHNOLOGIES DU MANS (100.0%)
20 rue Thalès de Milet Technopole Université
72000 Le Mans, FR**

72 Inventor/es:

**NOBLAT, ROXANE y
LATOR, BRUNO**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 600 954 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

Tratamiento antiadherente de moldes compuestos.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de moldes de material compuesto en vista de volverlos antiadherentes a fin de facilitar el desmoldeado, así como los moldes obtenidos de ese modo.

[Estado de la técnica]

- 10 **[0002]** La creciente demanda de grandes piezas de material compuesto, especialmente para unas aplicaciones aeronáuticas, ha contribuido al apogeo de herramientas de material compuesto más ligeras, en detrimento de herramientas de metal. En particular, la utilización de moldes de material compuesto va a tender a extenderse.

- 15 **[0003]** Existen numerosas tecnologías para volver los moldes metálicos no adherentes a fin de facilitar el desmoldeado de la pieza moldeada.

- [0004]** Se conoce así el recubrimiento de las superficies del molde con un agente desmoldante, por ejemplo un compuesto siliconado, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente FR 2846591. Estos recubrimientos
20 no son no obstante muy perennes, lo que tiene como consecuencia que sea necesario repetir el tratamiento a intervalos regulares.

- [0005]** Se conoce igualmente el hecho de volver las superficies de moldes no adherentes por recubrimiento con politetrafluoroetileno (PTFE). Tal recubrimiento se puede obtener por depósito de PTFE en forma de polvo
25 seguida de un tratamiento térmico a una temperatura suficiente para permitir la coalescencia de partículas de polvo en una película continua. Para el PTFE, esta temperatura de formación de película es de aproximadamente 360 °C. Ahora bien, la mayoría de los moldes compuestos no resisten una temperatura superior a 300 °C.

- [0006]** EP2130659 describe un procedimiento para volver antiadherente un molde de Ni, Al, vidrio, cuarzo,
30 silicio, poliimida o policarbonato y destinado a la fabricación de lentes ópticas, que comprenden: la aplicación de un polvo de polímero fluorado, por ejemplo FEP, que presenta una temperatura mínima de película de film inferior a 300 °C y una adherencia en temperatura superior a 200 °C, sobre las paredes del molde a fin de formar una capa; y el calentamiento de la capa a una temperatura comprendida entre 260 °C y 300 °C a fin de formar una película continua.

35

[Resumen de la invención]

- [0007]** El objetivo de la invención es entonces proponer un procedimiento para mejorar la facilidad de desmoldeado de moldes compuestos a base de resinas tales como unas resinas de epóxido que se pueda realizar a
40 una temperatura compatible con su resistencia térmica.

- [0008]** Otro objeto es proponer tales moldes provistos de un revestimiento antiadherente duradero.

- [0009]** Los objetivos mencionados más arriba se logran según la invención depositando sobre la superficie de
45 los moldes compuestos una película delgada de polímero fluorado, especialmente de copolímero de fluoroetileno y de fluoropropileno (FEP) a título de agente de desmoldeado.

- [0010]** En efecto, se constata que es posible formar una película de este polímero a una temperatura compatible con los moldes compuestos, debido a su temperatura de formación de película de aproximadamente 260
50 °C.

- [0011]** De manera ventajosa, este polímero es además no tóxico, inerte con respecto al molde, se adapta a unos moldes de geometría compleja y es compatible con la mayoría de las resinas utilizadas en los materiales compuestos.

55

- [0012]** También, según un primer aspecto, la invención tiene como objetivo un procedimiento para volver un molde de material compuesto antiadherente, que comprende las etapas de:

- i) suministro de un molde de material compuesto que comprende una resina epoxi;

ii) aplicación de un polvo de polímero fluorado que presenta una temperatura mínima de película de film inferior a 300 °C y una resistencia a la temperatura superior a 200 °C, en las paredes del molde a fin de formar una capa; y

5 iii) calentamiento de la capa obtenida a una temperatura comprendida entre 260 °C y 300 °C a fin de formar una película continua,

[0013] por lo cual se obtiene un molde de material compuesto cuyas paredes están provistas de un revestimiento antiadherente.

10

[0014] Preferentemente, el molde de material compuesto comprende unas fibras de carbono.

[0015] Según un modo de realización preferido, el polímero fluorado es un polímero o copolímero de fluoroalquileno, especialmente de fluoroetileno. Entre estos polímeros, el copolímero de fluoroetileno y de propileno
15 se revela particularmente interesante. Un copolímero de perfluoroetileno y perfluoropropileno (FE) es particularmente preferido.

[0016] El polímero fluorado, en forma de polvo, se puede aplicar en forma de dispersión, especialmente de dispersión acuosa.

20

[0017] Según un modo de realización de la invención, la etapa (iii) se realiza en una estufa. Como alternativa, la etapa (iii) se puede realizar por medio de radiación de infrarrojos.

[0018] Preferentemente, el revestimiento obtenido a partir de la capa de polímero fluorado tiene un grosor
25 comprendido entre 10 y 100 µm.

[0019] Según un segundo aspecto, la invención tiene como objetivo un molde de material compuesto que se puede obtener por el procedimiento según la invención, especialmente destinado a la fabricación de piezas de material compuesto.

30

[Definiciones]

[0020] En el marco de la presente exposición, se entiende por el término «copolímero» designar un polímero procedente de la copolimerización de al menos dos tipos de monómeros, químicamente diferentes. Se forman por
35 tanto al menos dos motivos de repetición. Los motivos pueden estar presentes en el copolímero con una secuencia aleatoria, alterna, estadística o secuenciada. Las tres primeras secuencias conducen a un copolímero homogéneo, mientras que existen unos copolímeros secuenciados, que pueden ser de bloques o de injertos, heterogéneos. Los copolímeros heterogéneos están caracterizados por una microestructura que presenta varias fases y temperaturas de transición vídriosa T_g.

40

[0021] Se entiende por el término «material compuesto» designar un material que resulta del ensamblaje de al menos dos materiales no miscibles pero que tienen una cierta afinidad. El nuevo material constituido de este modo posee unas propiedades que los elementos solos no poseen. Con mucha frecuencia, el material compuesto consta de una matriz, formado por una fase continua y un refuerzo, que forma una fase discontinua en la matriz. La
45 matriz puede ser especialmente una resina termoplástica o termoendurecible. Garantiza la cohesión de la estructura y la retransmisión de los esfuerzos hacia el refuerzo. El refuerzo forma una estructura que garantiza la resistencia mecánica y la protección de la matriz. El refuerzo se puede presentar especialmente en forma de fibras. Estas fibras se pueden reunir en capas de tejidos continuos llamados pliegues. El material compuesto puede estar constituido especialmente por una superposición de 1 a 10 de tales pliegues en el seno de la matriz.

50

[0022] Se entiende por el término «fluoroalquileno» y, más específicamente, «fluoroetileno» y «fluoropropileno» de manera general designar el etileno en el cual uno, dos, tres o cuatro átomos de hidrógeno son reemplazados por un átomo de flúor.

55 **[0023]** Se entiende por el término «temperatura mínima de película de film» (TMF) designar la temperatura a la cual un material pulverulento forma una película continua, por coalescencia de las gotitas formadas por fusión de las partículas.

[Descripción detallada de la invención]

- [0024]** El procedimiento según la invención permite preparar de manera rápida y simple unos moldes provistos de un revestimiento antiadherente fuerte y duradero, incluso cuando la resistencia térmica de los moldes no supera los 300 °C.
- 5 **[0025]** El procedimiento se realiza por el depósito sobre la superficie del molde de un polímero fluorado, especialmente de un copolímero de fluoroetileno y de fluoropropileno (FEP), en forma de polvo, seguido de una etapa de calentamiento que permite mejorar la homogeneidad y el carácter continuo de la película depositada.
- 10 **[0026]** El molde de material compuesto es de material compuesto con matriz orgánica (CMO) que comprende una resina epoxi (EP). Otras resinas tales como las resinas de poliéster insaturado (UP), las resinas viniléster, las resinas fenólicas (PF) y las resinas poliimidadas termoendurecibles (PIRP) o unos termoplásticos como el polipropileno o la poliamida o como el poliéter imida (PEI), el sulfuro de polifenileno (PPS) y la polietercetona (PEEK) se pueden presentar eventualmente.
- 15 **[0027]** Los refuerzos presentes en el material compuesto pueden ser cualquiera en principio. Generalmente se clasifican según su composición, su forma (fibras cortas (0,1 – 1 mm), largas (1 – 50 mm) o continuas (> 50 mm)) y su disposición (paralela, en ángulo o aleatoria, mate o tejido). El material compuesto puede constar de uno solo o varios refuerzos diferentes. Entre las fibras, se pueden citar las fibras de vidrio, las fibras de carbono, las fibras de aramida, las fibras de carburo de silicio y las fibras vegetales, como el cáñamo o el lino.
- 20 **[0028]** Los moldes de material compuesto con unos refuerzos de fibras de carbono y una resina epoxi a título de matriz son particularmente preferidos.
- 25 **[0029]** De manera ventajosa, el procedimiento según la invención se puede realizar con unos moldes de cualquier forma y dimensión.
- [0030]** El copolímero de fluoroetileno y de fluoropropileno (FEP) utilizado a título de agente de desmoldeado es un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno. Es vendido especialmente por Dupont bajo la marca Teflon® FEP, por Daikin con el nombre de Neoflon® y por Dyneon/3M con el nombre de Dyneon® FEP.
- 30 **[0031]** Preferentemente, se utiliza el copolímero ya polimerizado. Este copolímero es poco soluble y se propone por tanto generalmente en forma de dispersión en un solvente o en agua. Puede presentarse igualmente no obstante en forma de micropartículas.
- 35 **[0032]** Por razones prácticas, se escogerá preferentemente una dispersión acuosa. Tales formulaciones de FEP están disponibles comercialmente, por ejemplo con el nombre de Xylan® 80-650 vendido por Whitford France, Pontault-Combault o Teflon® FEP TE-9568 vendido por Dupont.
- 40 **[0033]** Generalmente, no es necesario aplicar una imprimación sobre la superficie. No obstante, cuando se desea, se puede aplicar un producto de tipo PRIMER 420-710 vendido por Dupont, que es una mezcla de resinas sintéticas y de solventes que contienen N-metil-2-pirrolidona.
- 45 **[0034]** El polímero fluorado, con mayor frecuencia por tanto en forma de dispersión, se puede aplicar sobre las paredes del molde que se va a recubrir por cualquier medio aplicado habitualmente con este objetivo, por ejemplo por inmersión o por pulverización, especialmente con pistola. Se prefiere la aplicación por pistola, ya que garantiza la obtención fácil de una película delgada y homogénea incluso para unos moldes de geometría compleja y no requiere la puesta a disposición de un baño.
- 50 **[0035]** Preferentemente, se procede a una aplicación de varias capas, por ejemplo 2, 3 o incluso 4 capas, a fin de garantizar una cobertura completa de la superficie y volver el revestimiento resistente y duradero.
- [0036]** Cada capa presenta, en estado seco, preferentemente un grosor de 20 a 30 µm.
- 55 **[0037]** El grosor final del revestimiento de polímero fluorado seco está comprendido ventajosamente entre 10 y 150, preferentemente entre 20 y 130 µm. Debido a su reducido grosor, el revestimiento no afecta generalmente a los lados de la pieza que se va a moldear.
- [0038]** Después del secado del revestimiento, eventualmente bajo ventilación, se procede al tratamiento

térmico que permite la formación de una película homogénea y continua. El tratamiento térmico se realiza de manera que se alcance la temperatura de formación de película del polímero fluorado, también llamada temperatura mínima de película de film, que para el FEP está comprendida generalmente entre 260 °C y 300 °C. El calentamiento se puede realizar por uno de los medios conocidos a tal efecto, por ejemplo en una estufa o un horno o, de manera
5 ventajosa, para unos moldes de grandes dimensiones, por aplicación local de una lámpara de infrarrojos u otros medios que permiten calentar localmente, externa al molde, tales como una resistencia de calentamiento o aire caliente. Es igualmente posible prever que el molde sea de auto-calentamiento ya que está provisto de medios de calentamiento propios. En este caso, varios medios de calentamiento pueden estar previstos como, por ejemplo,
10 equipar el molde de hilos eléctricos de calentamiento o de canalizaciones de fluido portador de calor o de soplar el aire caliente sobre el molde compuesto.

[0039] Preferentemente, la etapa de tratamiento térmico se escoge de manera que se evite una exposición larga del molde de material compuesto a unas temperaturas elevadas. Así, el tratamiento térmico no supera ventajosamente los 30 minutos a una temperatura más allá de 260 °C y, preferentemente, 15 minutos a una
15 temperatura más allá de 280 °C.

[0040] Después del tratamiento térmico, los moldes recubiertos están listos para su uso.

[0041] Los moldes que se pueden obtener por el procedimiento según la invención se caracterizan por una excelente facilidad de desmoldeado. En efecto, el reducido coeficiente de transferencia de los polímeros fluorados garantiza en general una facilidad de desmoldeado para al menos 20 ciclos. La utilización de los moldes recubiertos se puede realizar de manera habitual.
20

[0042] Los moldes revestidos obtenidos de este modo están particularmente adaptados para la fabricación de piezas de material compuesto. Se pueden aplicar en cualquiera de los procedimientos utilizados, tales como el
25 moldeado por inyección de resina (procedimiento llamado «RTM», acrónimo inglés para «resin transfer moulding»), el procedimiento LRI (acrónimo inglés para «liquid resin infusion»), LRI-VAP (acrónimo inglés para «liquid resin infusion - vacuum assisted processing») o el procedimiento RFI (acrónimo inglés para "resin film infusion").

[0043] El procedimiento según la invención constituye por tanto un medio rápido y fácil para volver antiadherentes unos moldes de material compuesto. Además, puede adaptarse a unos moldes de geometría compleja y se puede realizar a gran escala. Por otro lado, el revestimiento obtenido resiste bien a las condiciones ambientes y a los ciclos de temperatura a los cuales se somete el molde. Por último, el revestimiento se puede reparar ventajosamente por calentamiento cuando se ha perforado localmente, después del aporte de materia si es
30 necesario.
35

[0044] La invención se explicará mejor con respecto a los ejemplos que aparecen a continuación, dados a título no limitativo.

40 **EJEMPLOS**

EJEMPLO 1

Recubrimiento de un molde compuesto con una capa delgada de FEP, aplicación a la barra calibrada.

[0045] Sobre las superficies interiores de un molde compuesto de fibras de carbono/epoxi de dimensiones 60 x 60 mm limpio y seco, dos capas finas de una dispersión de un copolímero de fluoroetileno y de fluoropropileno (FEP) (Xylan® 80-650 vendido por Whitford France, Pontault-Combault) se han aplicado por medio de una barra calibrada que permite gestionar el grosor húmedo depositado.
45

[0046] Este grosor se escoge teniendo en cuenta el extracto seco de la dispersión. Aquí, la barra utilizada es una barra de 100 µm, que proporciona una capa seca después de la desolvatación de 30 µm. La película final seca compuesta de dos capas tiene entonces un grosor de 60 µm.
50

[0047] De una manera general a fin de formar una película continua de FEP, se procede al tratamiento térmico que permite la coalescencia de las partículas depositadas, calentando el FEP hasta 265 °C con un intervalo de unos minutos a esta temperatura.
55

[0048] En el caso de la aplicación a la barra, cada capa intermedia debe sufrir una desolvatación y el

tratamiento térmico de formación de la película para poder aplicar la capa siguiente por encima.

[0049] Durante el tratamiento térmico de la última capa, las diferentes capas se refunden y se homogeneizan entre ellas.

5

[0050] El revestimiento realizado de este modo pasa la prueba de división según la norma ISO 2409 para su adherencia al molde compuesto. Posee por otro lado una energía de superficie muy reducida, alrededor de 15-16 mJ/m², propiedad requerida por un revestimiento antiadherente. Esta energía de superficie se mide según la norma ASTM 7490-08 con la ayuda de 2 líquidos según el modelo de Owens-Wendt.

10

[0051] En el molde revestido de este modo, se realizan unos ensayos de moldeado-desmoldeado.

[0052] La prueba del contacto adherido consiste en polimerizar sobre la superficie del molde de carbono/epoxi revestido FEP un contacto de resina epoxi. Después de la cocción, se revela que no hay ninguna adherencia del contacto epoxi sobre el molde con matriz epoxi. Por simple inclinación de la placa, el contacto se desliza. El resultado es mejor con un agente desmoldeante clásico no perenne.

15

[0053] Los ensayos se repiten en las superficies tal cual, en los mismos lugares. Se pueden realizar como mínimo una decena de desmoldeados sin observar adherencia.

20

[0054] Los resultados obtenidos demuestran que la aplicación de un copolímero FEP a título de agente de desmoldeado permite la obtención de revestimientos antiadherentes sobre unos moldes compuestos sin necesidad de un tratamiento a alta temperatura.

25 EJEMPLO 2

Recubrimiento de un molde compuesto con una capa delgada de FEP, aplicación con pistola

[0055] En este ejemplo, sobre las superficies interiores de un molde compuesto de fibras de carbono/epoxi de dimensiones 120 x 150 mm limpio y seco, se han aplicado dos capas finas de una dispersión de un copolímero de fluoroetileno y de propileno (FEP) (Xylan® 80-650 vendido por Whitford France, Pontault-Combault) por medio de una pistola de pintura KREMLIN que funciona con aire comprimido ajustada con un flujo de 30 µm/s. Aquí, entre las dos capas, solo se realiza una desolvatación. Tras la segunda capa, el revestimiento se ha desolvatado.

30

[0056] El grosor final del revestimiento obtenido en el molde era inferior a 100 µm.

35

[0057] Se procede a continuación al tratamiento térmico que permite la coalescencia de las partículas depositadas, colocando el molde en una estufa regulada para una subida de temperatura hasta 265 °C, después de un intervalo de unos minutos a esta temperatura (5 a 10 minutos).

40

[0058] El revestimiento realizado de este modo pasa la prueba de división según la norma ISO 2409 para su adherencia al molde compuesto. Posee por otro lado una energía de superficie muy reducida, alrededor de 15-16 mJ/m², propiedad requerida por un revestimiento antiadherente. Esta energía de superficie se mide según la norma ASTM 7490-08 con la ayuda de 2 líquidos según el modelo de Owens-Wendt.

45

[0059] En el molde revestido de este modo, se realizan unos ensayos de moldeado-desmoldeado.

[0060] Estos tienen lugar con tejido de carbono preimpregnado de resina epoxi, denominada preimpregnada o prepreg, utilizado en la industria. El prepreg se polimeriza bajo carga en el molde para simular el procedimiento RFI. Después de la cocción a 180 °C como se estipula para este material, con la simple retirada del peso el tejido preimpregnado se eleva, no existe ninguna adherencia.

50

[0061] Los ensayos se repiten sobre las superficies tal cual, en los mismos lugares. Se pueden realizar como mínimo una decena de desmoldeados sin observar adherencia.

55

[0062] Los resultados obtenidos demuestran que la aplicación de un copolímero FEP a título de agente de desmoldeado permite la obtención de revestimientos antiadherentes sobre unos moldes compuestos sin necesidad de un tratamiento a alta temperatura.

EJEMPLO 3

Tratamiento térmico por radiaciones de infrarrojos

5 **[0063]** Después del depósito de FEP como en el ejemplo 1, unos ensayos térmicos de formación de la película de FEP se han realizado en el epirradiador por radiación de infrarrojos.

10 **[0064]** El epirradiador está constituido por una resistencia de calentamiento de 500 W colocada detrás de un disco de sílice (cuarzo) de 100 mm de diámetro. Libera una energía de infrarrojos que suministra un calor de radiación. En nuestro caso, se coloca a una distancia seleccionada para obtener 260-270 °C de temperatura a la superficie del compuesto (calibrado previo sobre compuesto vacío). Tiene lugar una subida de temperatura por un termómetro infrarrojos a distancia.

15 **[0065]** Este modo de calor permite un calentamiento de superficie y evita colocar el conjunto del molde a 265 °C. La temperatura de superficie de 265 °C se mantiene de 5 a 10 minutos, el tiempo necesario para la formación de la película.

20 **[0066]** La adherencia de la capa FEP al soporte alcanzada es la misma que para el tratamiento térmico en estufa, a saber que el revestimiento realizado de este modo pasa la prueba de la división según la norma ISO 2409 para su adherencia al molde compuesto.

EJEMPLO 4

Capacidad de reparación

25

[0067] En un desgaste local de la superficie, producido voluntariamente por medio de un cuchillo, se ha realizado un retoque de polímero fluorado con pincel.

30 **[0068]** Después se ha efectuado un calentamiento local de la zona reparada con el epirradiador, como se describe en el ejemplo 3 más arriba.

[0069] El revestimiento reparado de este modo se vuelve así continuo y produce unos resultados satisfactorios en términos de adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para volver antiadherente un molde de material compuesto destinado a la fabricación de piezas de material compuesto, que comprende las etapas de:
- 5
- i) suministro de un molde de material compuesto que comprende una resina epoxi;
 - ii) aplicación de un polvo de polímero fluorado que presenta una temperatura mínima de película de film inferior a 300 °C y una resistencia a la temperatura superior a 200 °C, en las paredes del molde a fin de formar una capa; y
- 10
- iii) calentamiento de la capa obtenida a una temperatura comprendida entre 260 °C y 300 °C a fin de formar una película continua,
- por lo que se obtiene un molde de material compuesto cuyas paredes están provistas de un revestimiento antiadherente.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el molde de material compuesto comprende unas fibras de carbono.
- 20
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el polímero fluorado comprende un polímero o copolímero de fluoroalquileno.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, en el cual el polímero fluorado comprende un copolímero de fluoroetileno y de fluoropropileno (FEP).
- 25
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual el polvo de copolímero de fluoroetileno y de fluoropropileno (FEP) se aplica en forma de dispersión acuosa.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 5, en el cual la etapa (iii) se realiza en una
- 30 estufa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 5, en el cual la etapa (iii) se realiza por medio de radiación de infrarrojos.
- 35
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 7, en el cual el revestimiento antiadherente tiene un grosor comprendido entre 10 y 150 µm.
9. Molde de material compuesto obtenido por el procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 8.
- 40
10. Molde según la reivindicación 9, destinado a la fabricación de piezas de material compuesto.