

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 431**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2009 PCT/GB2009/050230**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09115832**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2009 E 09721734 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2254936**

54 Título: **Mejoras en preimpregnados**

30 Prioridad:

20.03.2008 GB 0805203

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

14.03.2017

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES, LTD. (100.0%)
Duxford
Cambridge CB2 4QD, GB**

72 Inventor/es:

**SIMMONS, MARTIN y
CAWSE, JOHN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 605 431 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

Mejoras en preimpregnados

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a mejoras en preimpregnados y láminas endurecidas de una pluralidad de tales preimpregnados, particularmente para reducir la porosidad de tales láminas.

Antecedentes

10 Los materiales compuestos tienen ventajas ampliamente documentadas con respecto a los materiales de construcción tradicionales; en particular, proporcionan excelentes propiedades mecánicas a densidades de material muy bajas. Como resultado, el uso de tales materiales se está difundiendo cada vez más y su rango de aplicación va desde componentes industriales y deportivos o de ocio hasta componentes aeroespaciales de altas prestaciones.

15 Los preimpregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnadas con resina tal como resina epoxi, se utilizan ampliamente en la generación de tales materiales compuestos. Normalmente, una pluralidad de capas de tales preimpregnados se "apilan" según se desee y la lámina resultante se deja endurecer, normalmente mediante su exposición a altas temperaturas, para producir un lámina compuesta endurecida.

20 Un peligro asociado a este proceso es que hay gas atrapado entre las capas de preimpregnado, lo que da como resultado una porosidad no deseable en la lámina compuesta endurecida. La porosidad tiene un efecto negativo en las propiedades mecánicas de la lámina compuesta endurecida y, por lo tanto, debe minimizarse o eliminarse.

25 Se sabe que la aplicación de presión durante el proceso de endurecimiento puede reducir la porosidad final de la lámina endurecida. Si se desea un compuesto de baja porosidad, por ejemplo en aplicaciones exigentes tales como las aplicaciones aeroespaciales, entonces una exposición prolongada a una temperatura y una presión elevadas, por ejemplo endureciendo la lámina en un autoclave, es la única opción práctica. Sin embargo, la aplicación de una presión y una temperatura elevadas durante largos periodos es costoso y lento.

30 Procedimientos de endurecimiento que implican presiones más bajas, por ejemplo el conocido proceso de la bolsa de vacío, son alternativas más económicas y rápidas pero que normalmente dan como resultado una mayor porosidad en la lámina endurecida.

35 Por consiguiente, se han realizado esfuerzos para reducir la porosidad adaptando la estructura de las láminas antes de su endurecimiento.

40 El documento US 5.104.718 da a conocer una lámina de preimpregnados en la que los preimpregnados tienen muescas longitudinales paralelas a las fibras unidireccionales de los preimpregnados.

Resumen de la invención

45 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un preimpregnado que comprende una matriz de resina y fibras, sobre el que se ha depositado una pluralidad de regiones elevadas al menos 5 micrones con respecto a la superficie de la matriz.

50 Cuando las regiones elevadas se depositan sobre la superficie de la matriz, la estructura del preimpregnado antes de dicho depósito no se modifica, impidiéndose así que se produzcan daños en sus fibras. Por tanto, los preimpregnados de la presente invención comprenden una matriz de resina en la superficie, sobre la que se deposita la pluralidad de resinas. Una superficie de resina, a diferencia de una superficie fibrosa, proporciona una superficie más lisa y plana, lo que permite que las regiones elevadas, que solo pueden ser muy delgadas, proporcionen una separación eficaz entre preimpregnados laminados.

55 Por tanto, en un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para tratar un preimpregnado que comprende una matriz y fibras, donde el procedimiento comprende depositar una pluralidad de regiones elevadas con respecto a la superficie de la matriz.

60 Cuando los preimpregnados según la invención están "apilados" formando una lámina de preimpregnados, las regiones elevadas proporcionan canales para que cualquier gas atrapado salga de la lámina durante el endurecimiento posterior, lo que da como resultado una menor porosidad en la lámina endurecida.

Además, los preimpregnados según la invención presentan niveles de amoldabilidad, flexibilidad y pegajosidad que les permiten usarse de manera habitual y usarse para formar estructuras de manera cómoda y eficaz.

65 La resina comprende normalmente una resina termoendurecible y puede seleccionarse de resinas ampliamente conocidas en la técnica, tales como resinas de fenol-formaldehído, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (melamina),

bismaleimida, resinas epoxi, resinas de éster de vinilo, resinas de benzoxazina, poliésteres, poliésteres no saturados, resinas de éster de cianato, o mezclas de los mismos. En particular se prefieren resinas epoxi. Pueden incluirse agentes de endurecimiento y, opcionalmente, aceleradores según se desee.

5 Las fibras pueden adoptar una gran variedad de formas y pueden formarse a partir de una gran variedad de materiales adecuados. Las fibras pueden ser unidireccionales o estar tejidas en una disposición multidireccional, o pueden estar no tejidas, según se desee según los requisitos de la aplicación prevista. Una disposición preferida consiste en usar fibras unidireccionales y colocar las capas estructurales de manera que alternen la dirección de sus fibras para formar un ensamblado casi isotrópico. Pueden utilizarse otras disposiciones de apilado de capas dependiendo de la aplicación específica.

Las fibras pueden estar hechas de fibra de carbono, fibra de vidrio o fibras orgánicas tales como aramida.

15 En una forma de realización preferida, las regiones elevadas se depositan imprimiéndose sobre la superficie de la matriz. Los tipos de impresión que son adecuados en esta invención son aquellos que no hacen contacto alguno con el preimpregnado. Estos tipos incluyen impresión por inyección de tinta, impresión electrográfica, impresión xerográfica y cualquier otra técnica de impresión sin contacto. La impresión por inyección de tinta es particularmente deseable ya que no requiere ningún contacto con el preimpregnado, impidiéndose que se produzcan daños en su estructura además de minimizar el deterioro del cabezal de impresión. En un proceso a pequeña escala, la impresora de inyección de tinta Xenjet 4000 da buenos resultados.

20 Pueden necesitarse varias pasadas de un preimpregnado a través de la impresora para dar suficiente altura a la región elevada. En un proceso a escala industrial pueden usarse cabezales de impresión por inyección de tinta similares a los usados a pequeña escala, montando en conjunto los cabezales de impresión según sea necesario para permitir que todo el ancho del preimpregnado se imprima de manera rápida y eficaz.

La utilización de un procedimiento de impresión para depositar las regiones elevadas tiene la ventaja adicional de permitir prácticamente cualquier disposición de regiones elevadas que van a depositarse, independientemente de su complejidad.

30 Preferiblemente, las regiones elevadas se forman depositando un material que puede endurecerse mediante un procedimiento que no sea térmico, por ejemplo un material que puede endurecerse con luz ultravioleta (UV), de manera que puedan endurecerse tras depositarse sin endurecer la matriz del preimpregnado. Los materiales endurecibles son particularmente beneficiosos cuando las regiones elevadas se depositan mediante impresión, ya que pueden depositarse en forma líquida y endurecerse posteriormente mediante un procedimiento no térmico, dejando las regiones elevadas solidificadas sobre un preimpregnado no endurecido.

40 Normalmente, el líquido depositado se endurecerá antes de que el preimpregnado pase de nuevo por la impresora para depositar más líquido endurecible sobre las áreas elevadas. Esto puede repetirse según se desee hasta conseguir que la región elevada tenga una altura suficiente. Un endurecimiento rápido de las regiones elevadas impresas es importante con el fin de mantener las dimensiones precisas de dichas regiones. Si el endurecimiento no es rápido, la tinta líquida endurecible puede desplazarse lateralmente o hacia abajo desde el punto de depósito, dando como resultado una mala definición del área elevada.

45 Por lo tanto, en una forma de realización preferida, las regiones elevadas se depositan imprimiendo, preferiblemente mediante impresión por inyección de tinta, un líquido que puede endurecerse mediante un procedimiento no térmico, preferiblemente mediante luz visible o ultravioleta.

50 Materiales preferidos para depositarse son tintas de inyección endurecibles mediante UV, donde el material endurecible es, por ejemplo, acrílico o éter de vinilo.

Las regiones elevadas pueden depositarse para formar cualquier patrón deseado, tal como líneas rectas, líneas en zig-zag, líneas onduladas, círculos, cuadrados, etc. Sin embargo, se ha observado que disposiciones sencillas de líneas rectas dan un buen resultado, en particular líneas rectas paralelas.

55 Se cree que un patrón discontinuo de regiones elevadas, por ejemplo líneas rectas discontinuas, es más eficaz para reducir la porosidad que un patrón que se extiende de manera continua a través del preimpregnado.

60 Puesto que la presente invención implica un depósito sobre la superficie del preimpregnado, es adecuada para usarse con preimpregnados unidireccionales, preimpregnados de formación de tejidos y preimpregnados multiaxiales. Sin embargo, se consiguen mejores resultados con líneas de regiones elevadas que se extienden paralelas a la dirección de las fibras de un preimpregnado unidireccional.

65 Para formar canales de un tamaño adecuado cuando se apilan los preimpregnados de la presente invención, la altura de las áreas elevadas debe ser superior a 5 micrones. Una altura máxima típica es de 200 micrones y, preferiblemente, está comprendida entre 10 y 100 micrones y, más preferiblemente, entre 20 y 100 micrones.

Las regiones elevadas son preferiblemente no conductoras, ya sea porque son discontinuas o porque están formadas con un material no conductor, o por ambos motivos.

5 Como se ha descrito anteriormente, los preimpregnados según la invención están destinados a apilarse para formar una lámina, normalmente en contacto con un molde. Una vez que se ha formado la lámina se expone a una temperatura elevada y, opcionalmente, a una presión elevada, para hacer que la matriz se endurezca, obteniéndose una lámina compuesta endurecida que adopta la forma del molde.

10 Por tanto, en un aspecto adicional, la invención proporciona un procedimiento para endurecer una lámina de una pluralidad de preimpregnados según la invención, donde el procedimiento comprende exponer la lámina a una temperatura elevada y, opcionalmente, a una presión elevada, para producir una lámina compuesta endurecida.

15 Durante el endurecimiento, el gas atrapado fluye a lo largo de los canales creados por los preimpregnados superpuestos según la invención y sale de la lámina. Durante el proceso de endurecimiento, la matriz se ablanda a medida que la temperatura aumenta y empieza a fluir, cerrando los canales y dando como resultado que los preimpregnados se fusionen, de modo que ya no pueden identificarse individualmente. Un aumento adicional de la temperatura hace que la matriz se endurezca, lo que da al compuesto endurecido producido su carácter sólido. Por tanto, las regiones elevadas ya no pueden distinguirse en el compuesto endurecido.

20 Por consiguiente, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una lámina endurecida de una pluralidad de preimpregnados que pueden obtenerse mediante el procedimiento de endurecimiento de una lámina según la invención.

25 Los expertos en la técnica conocen procedimientos de endurecimiento adecuados. Como se ha mencionado anteriormente, el denominado proceso de autoclave se usa habitualmente, ya que puede producir compuestos de menor porosidad pero a expensas del tiempo necesario para calentar el autoclave y del aumento de la presión dentro del contenedor hasta un nivel típico de 10 bares.

30 Un procedimiento alternativo implica colocar una bolsa sobre la lámina de preimpregnados y crear un vacío de manera que la bolsa quede adherida alrededor de la lámina a presión atmosférica. Normalmente, la lámina se endurece en un horno pero durante menos tiempo y de manera más económica que en el proceso de autoclave. Sin embargo, una desventaja de este proceso es que las porosidades de las láminas compuestas endurecidas producidas tienden a ser mayores que en un autoclave.

35 Puesto que los preimpregnados según la presente invención ayudan a que cualquier gas atrapado salga de la lámina durante el endurecimiento, pueden conseguirse mejoras en ambos procedimientos de endurecimiento antes mencionados mediante el uso de la presente invención. Por ejemplo, el conocido procedimiento de la bolsa de vacío puede producir una lámina endurecida con menos porosidad, ampliando su posible aplicación a áreas que exigen menos porosidad y mejores propiedades mecánicas. Como alternativa, pueden mantenerse las porosidades muy bajas del proceso de autoclave, pero posiblemente con presiones más bajas o tiempos de ciclo más cortos, reduciéndose el coste para una porosidad específica dada.

40 A continuación se describirá la invención a modo de ejemplo y con referencia a las siguientes figuras, en las que:

45 las Figuras 1 a 6 muestran una selección de patrones de impresión para los preimpregnados según la invención;
 la Figura 7 es una fotografía de una sección transversal de una lámina endurecida de preimpregnados Hexply 8552 no modificada por la aplicación de regiones elevadas;
 50 la Figura 8 es una fotografía de una sección transversal de una lámina endurecida de preimpregnados Hexply 8552 sobre los que se han aplicado regiones elevadas según el patrón mostrado en la Figura 3;
 la Figura 9 es una fotografía de una sección transversal de una lámina endurecida de preimpregnados Hexply 8552 sobre los que se han aplicado regiones elevadas según el patrón mostrado en la Figura 4; y
 55 la Figura 10 es una fotografía en planta de un preimpregnado Hexply 8552 sobre el que se han aplicado regiones elevadas.

Hexply 8552, M56 y M72 son materiales de preimpregnado de resina epoxi comercializados por Hexcel Composites, Duxford, Cambridge, Reino Unido.

60 Ejemplo comparativo 1

Un preimpregnado 8552 de fibras de carbono unidireccionales con un peso por unidad de superficie de 134 gm^{-2} se formó apilando capas alternas en una dirección de entre 0 y 90 grados (200 mm x 200 mm). El número de capas usadas en este apilado fue de doce. Después, el ensamblado se compactó a temperatura ambiente en condiciones de vacío durante quince minutos. El preimpregnado se colocó sobre una tabla de vacío y se endureció bajo las siguientes condiciones: se calentó hasta los 110 °C con una tasa de aumento de 1 °C/min y se mantuvo así durante

una hora, después se calentó hasta los 180 °C a una tasa de aumento de 1 °C/min y se mantuvo así durante dos horas. El ensamblado se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retiró de la tabla de vacío.

La porosidad de la muestra se determinó cortando tres muestras (30 mm x 30 mm) desde el centro de la lámina y después puliendo los bordes con un papel de lija de grano fino. Se aplicó un fluido de corrección blanco sobre uno de los bordes cortados de la muestra y se dejó secar a temperatura ambiente. El fluido de corrección blanco se retiró raspándose con el lomo de una cuchilla. El fluido de corrección blanco que quedó estaba dispuesto en áreas porosas de la lámina. Usando software de análisis de imágenes pudo calcularse el porcentaje de porosidad del área con fluido de corrección blanco en comparación con el área total del borde.

La porosidad media se calculó mediante este procedimiento en tres muestras de lámina. La tabla 1 resume los resultados de porosidad de un preimpregnado 8552 no modificado. Las Figuras 7 a 9 muestran una sección transversal de un preimpregnado 8552 después de tratarse con un fluido de corrección que indica dónde está la porosidad, lo que puede determinarse analizando la imagen.

Ejemplo 2

Un preimpregnado 8552 se cortó a un tamaño de 300 mm x 300 mm y capas individuales se colocaron bajo un cabezal de impresión Omnidot 760 GS8 de una impresora Xenjet 4000. La tinta que se aplicó estaba formada por una mezcla de acrilatos multifuncionales, una mezcla de fotoiniciadores propios y un tinte de color magenta (tinta Magenta Vivide X8022 de Xennia). Se usó una lámpara UV (bombilla H de fusión) para endurecer la tinta con una dosis mínima de 159 mJ/cm². El patrón requerido se imprimió después sobre el preimpregnado a una velocidad de 100 m/min. Se consiguieron diferentes alturas de línea imprimiendo más de una vez sobre el mismo preimpregnado. El preimpregnado impreso se formó después apilando capas alternas en una dirección entre 0 y 90 grados (200 mm x 200 mm). El número de capas usadas en este apilado fue de doce. Después, el ensamblado se compactó a temperatura ambiente en condiciones de vacío durante quince minutos.

El preimpregnado se colocó sobre una tabla de vacío y se endureció bajo las siguientes condiciones: se calentó hasta los 110 °C con una tasa de aumento de 1 °C/min y se mantuvo así durante una hora, después se calentó hasta los 180°C a una tasa de aumento de 1 °C/min y se mantuvo así durante dos horas. El ensamblado se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retiró de la tabla de vacío. La porosidad de la muestra se determinó como en el ejemplo anterior.

La Tabla 1 resume los resultados de porosidad de diferentes patrones y diferentes alturas de línea y los compara con un preimpregnado no modificado.

Tabla 1

Experimento	Pasadas de impresora (grosor)	Altura de línea media (µm)	Porcentaje de porosidad (%)
8552	-	-	4,27
8552	-	-	4,89
8552 modificado con el diseño 1	1	12,1	1,62
8552 modificado con el diseño 1	2	26,0	2,45
8552 modificado con el diseño 1	2	26,0	1,15
8552 modificado con el diseño 2	2	26,0	0,87
8552 modificado con el diseño 3	3	36,1	1,32
8552 modificado con el diseño 4	1	12,1	0,64
8552 modificado con el diseño 5	3	36,1	0,23
8552 modificado con el diseño 6	3	36,1	1,10

Ejemplo 3

Un preimpregnado M56 se cortó a un tamaño de 300 mm x 300 mm y capas individuales se colocaron bajo un cabezal de impresión Omnidot 760 GS8 de una impresora Xenjet 4000. La tinta y las condiciones de la impresión fueron como las descritas en el ejemplo anterior. El número de capas usadas en este apilado fue de diez. Después, el ensamblado se compactó a temperatura ambiente en condiciones de vacío durante quince minutos. Después, el preimpregnado se endureció como en el ejemplo anterior. La porosidad de las láminas se midió como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2. Un valor medio se basó en mediciones de porosidad de las tres muestras de la misma lámina.

La Tabla 2 resume los resultados de porosidad del preimpregnado M56 y de un compuesto de M56 modificado.

Tabla 2

Experimento	Pasadas de impresora (grosor)	Altura de línea media (µm)	Porcentaje de porosidad (%)
M56	-	-	0,31
M56 modificado con el diseño	2	26,0	0,04

5 **Ejemplo 4**

Un preimpregnado M72 se cortó y se imprimió como se ha descrito en el ejemplo anterior. El número de capas usadas en este apilado fue de diez. La compactación y el endurecimiento fueron como los descritos anteriormente. La porosidad de las láminas se midió como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2. Un valor medio se basó en mediciones de porosidad de las tres muestras.

10

La Tabla 3 resume los resultados de porosidad del preimpregnado M72 y de un compuesto de M72 modificado.

Tabla 3

Experimento	Pasadas de impresora (grosor)	Altura de línea media (µm)	Porcentaje de porosidad (%)
M72	-	-	1,50
M72 modificado con el diseño	2	26,0	0,87

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un preimpregnado que comprende una matriz y fibras, sobre el que se deposita una pluralidad de regiones elevadas al menos 5 micrómetros con respecto a la superficie de la matriz.
2. Un procedimiento para tratar un preimpregnado que contiene una matriz y fibras, donde el procedimiento comprende depositar una pluralidad de regiones elevadas al menos 5 micrómetros con respecto a la superficie de la matriz.
- 10 3. Un preimpregnado o un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde las regiones elevadas se depositan mediante impresión.
4. Un preimpregnado o un procedimiento según la reivindicación 3, donde el procedimiento de impresión es impresión por inyección de tinta.
- 15 5. Un preimpregnado o un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las regiones elevadas se forman depositando un material que puede endurecerse mediante un procedimiento no térmico.
- 20 6. Un preimpregnado o un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el material puede endurecerse por exposición a luz visible o ultravioleta.
7. Un preimpregnado o un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las regiones elevadas son líneas rectas.
- 25 8. Un preimpregnado o un procedimiento según la reivindicación 7, en el que las fibras del preimpregnado son unidireccionales y las líneas de las regiones elevadas se extienden en paralelo a las fibras.
- 30 9. Un preimpregnado o un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las regiones se elevan entre 5 y 200 micrómetros desde la superficie de la matriz.
10. Un preimpregnado o un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las regiones elevadas no son conductoras.
- 35 11. Un procedimiento para endurecer una lámina de una pluralidad de preimpregnados según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el procedimiento comprende exponer la lámina a una temperatura elevada para producir una lámina compuesta endurecida.
- 40 12. Una lámina endurecida de una pluralidad de preimpregnados que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 11.

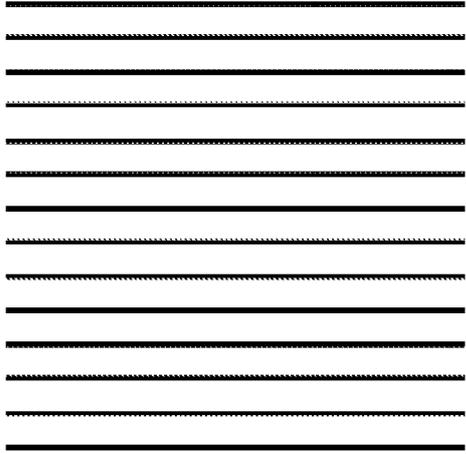


Figura 1

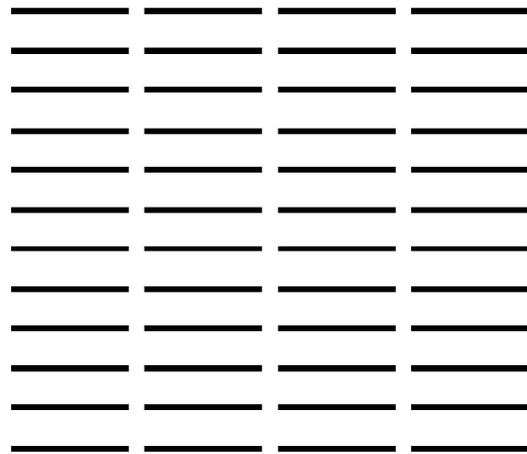


Figura 2

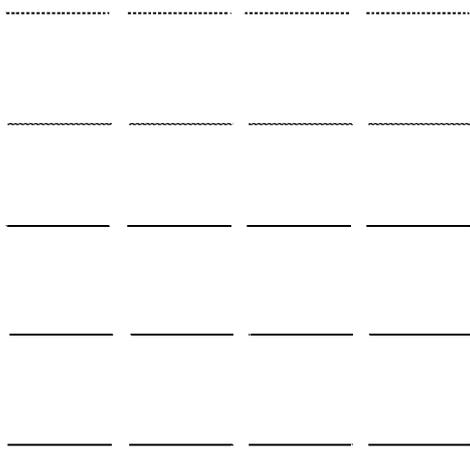


Figura 3

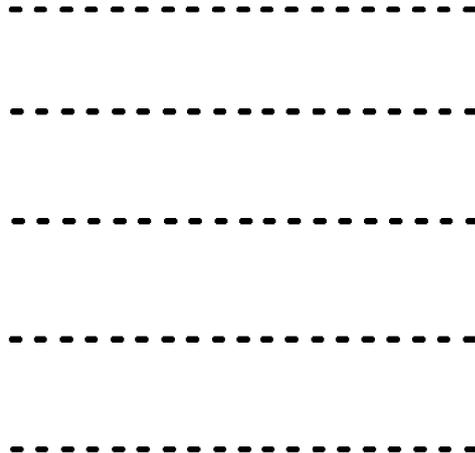


Figura 4

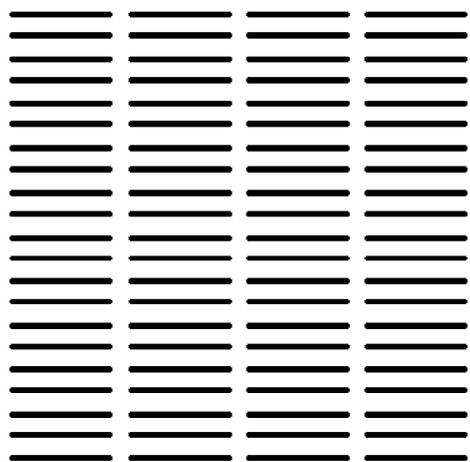


Figura 5

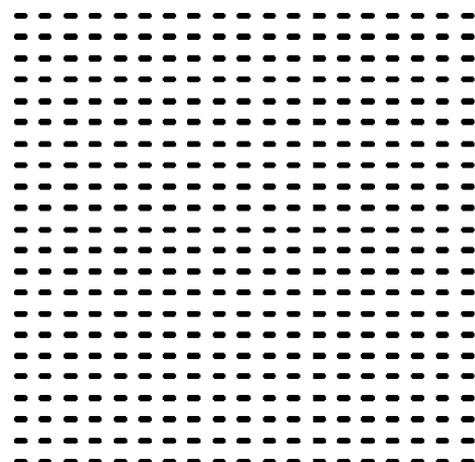


Figura 6

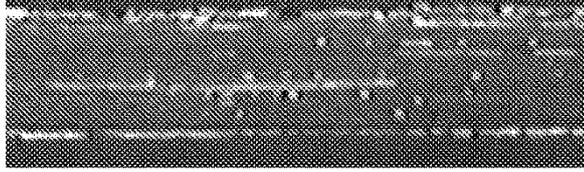


Figura 7

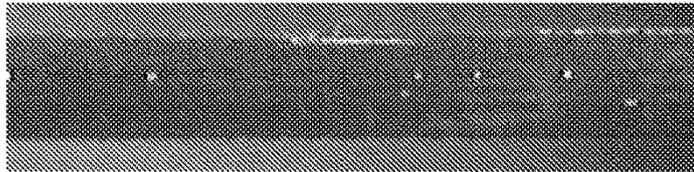


Figura 8

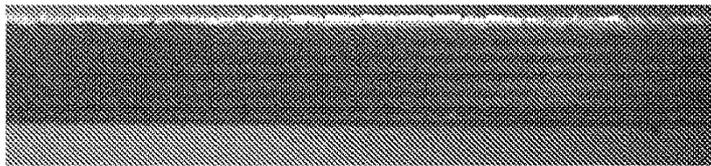


Figura 9

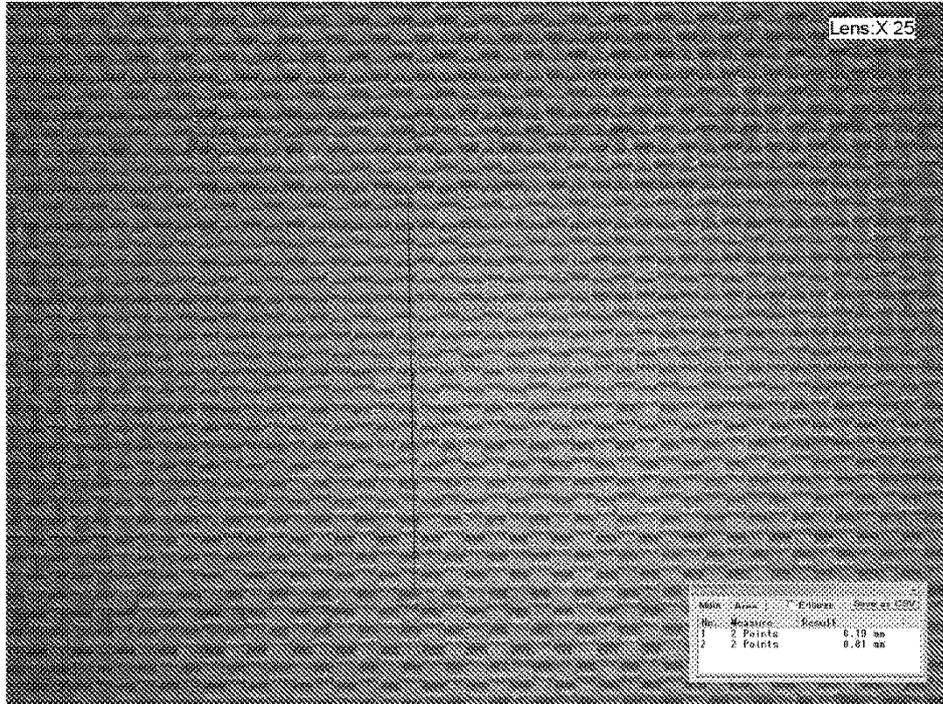


Figura 10