

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 129**

51 Int. Cl.:

B32B 27/12 (2006.01)

B32B 5/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2007 PCT/EP2007/003246**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2007 WO07115833**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2007 E 07724187 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2086758**

54 Título: **Laminado**

30 Prioridad:

12.04.2006 EP 06007690

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

18.07.2017

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

HET OVERLOON 1

6411 TE HEERLEN, NL

72 Inventor/es:

MARISSSEN, ROELOF y

WIENKE, DIETRICH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 129 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

Laminado

La invención se refiere a un laminado que contiene una primera capa y una segunda capa unida a la primera capa, comprendiendo dicha segunda capa hilos de alta tenacidad.

5 Un laminado tal se conoce del documento US-5.180.190. En esta patente se describe un contenedor para el transporte de fluidos. La pared del contenedor tiene una estructura de laminado, que contiene una primera capa, que forma básicamente la pared del contenedor. Encima de la primera capa está unida una segunda capa que contiene una tela de hilos de alta tenacidad y una matriz. La matriz se adhiere a los hilos y a la primera capa.

El objetivo de la segunda capa es mejorar la resistencia al daño del contenedor.

10 El laminado conocido tiene la desventaja de que tiene una resistencia al daño no satisfactoria. Especialmente si el laminado se golpea con un objeto romo grande, el daño es grave, debido al rasgado de la tela durante largas distancias, también denominado daño en cascada. El daño de este tipo se produce frecuentemente. Por ejemplo, puede producirse que mientras que se manipula el contenedor, la pared del contenedor sea golpeada por una carretilla elevadora. Golpeando la pared del contenedor, la horquilla rompe los hilos individuales secuencialmente,
15 tanto en la dirección de urdimbre y de trama como en las posteriores capas, si están presentes.

El documento US6004891 A desvela una tela de material compuesto que comprende un capa tejida decorativa externa, una capa de rejilla intermedia y una capa flexible interna. La capa de rejilla comprende hebras de trama y urdimbre hechas de poliéster o aramida, por lo que las fibras de aramida presentan una alta tenacidad de al menos 200 centiNewton/tex. De las figuras, parece que la distancia entre las líneas centrales de hilos adyacentes en la
20 rejilla es mayor que el diámetro del hilo.

El objetivo de la invención es proporcionar un laminado que tenga resistencia al daño mejorada.

Sorprendentemente, este objetivo se obtiene proporcionando un laminado que contiene una primera capa y una segunda capa unida a la primera capa según la reivindicación 1

25 El laminado según la invención es muy resistente al daño. El laminado según la invención es especialmente resistente contra el daño en cascada.

Otra ventaja del laminado según la invención es que tiene un peso bajo, de manera que es muy adecuado para su uso en la construcción de construcciones móviles de peso ligero, por ejemplo, contenedores de carga aérea.

30 Se encontró además sorprendentemente que el laminado de la invención, cuando se compara con laminados conocidos, tiene una absorción de energía más alta cuando es impactado por objetos que se mueven rápido, es decir, objetos que se mueven con una velocidad superior a 40 m/s que son debidos a, por ejemplo, una explosión o estallido que se produce en la proximidad del laminado.

Además, el laminado puede producirse en diversos diseños, para satisfacer todo tipo de demandas, determinadas por su uso previsto.

35 La función de la primera capa frecuentemente es proporcionar rigidez al laminado. Por tanto, el módulo de flexión de la primera capa es preferentemente al menos 10 GPa, más preferentemente al menos 30 GPa, incluso más preferentemente al menos 50 GPa, lo más preferentemente al menos 70 GPa. La primera capa puede ser de un metal, por ejemplo aluminio, una aleación que comprende magnesio, etc. La primera capa puede ser de madera contrachapada, preferentemente madera contrachapada de abedul. También es posible que la primera capa sea de una estructura en sándwich o una estructura en panal de abeja.

40 Preferentemente, la primera capa contiene un polímero termoplástico o uno termoendurecible. Así, se obtienen buenos resultados si la primera capa es de polipropileno, de policarbonato o de un poliéster termoplástico. Incluso más preferentemente, la primera capa es de un material compuesto, que contiene fibras de carbono y/o fibras de vidrio y un polímero termoendurecible. Buenos ejemplos de tales polímeros termoendurecibles son resina epoxi, resina de poliuretano, resina de poliéster insaturado, resina de éster vinílico. Lo más preferentemente, la primera
45 capa es de un material compuesto que comprende fibras de carbono y una resina epoxi o una resina de éster vinílico. El experto sabe cómo elegir el espesor, la rigidez y parámetros adicionales de la primera capa para adaptarlos a su uso previsto.

50 Ejemplos de los hilos de alta tenacidad en la segunda capa son hilos que contienen filamentos de aramida, filamentos de vidrio S, filamentos de poliéster de alta tenacidad e hilos que comprenden filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto.

Los hilos que comprenden filamentos de aramida se comercializan, por ejemplo, con el nombre comercial Kevlar™ y Twaron™. Los hilos que comprenden filamentos de poliéster de alta tenacidad se comercializan, por ejemplo, con el

nombre comercial Vectran™, los hilos que comprenden filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto se comercializan, por ejemplo, con el nombre comercial Dyneema™ y Spectra™.

- 5 Preferentemente, los hilos que comprenden filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto se usan en la segunda capa como los hilos de alta tenacidad que están colocados en la estructura de rejilla. Tales hilos se producen preferentemente según el denominado proceso de hilado en gel como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0205960 A, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414 A, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, documento WO 01/73173 A1, y Advanced Fiber Spinning Technology, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7, y referencias citadas en su interior. Se entiende que el hilado en gel incluye al menos las etapas de hilar al menos un filamento de una disolución de polietileno de peso molecular ultra-alto en un disolvente de hilado; refrigerar el filamento obtenido para formar un filamento de gel; eliminar al menos parcialmente el disolvente de hilado del filamento de gel; y extraer el filamento en al menos una etapa de extracción antes, durante o después de eliminar el disolvente de hilado. Disolventes de hilado adecuados incluyen, por ejemplo, parafinas, aceite mineral, queroseno o decalina. El disolvente de hilado puede eliminarse mediante evaporación, por extracción, o por una combinación de vías de evaporación y de extracción.
- 10
- 15 El polietileno lineal de peso molecular ultra-alto usado para la preparación de los filamentos puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 400.000 g/mol.

Los hilos de alta tenacidad tienen preferentemente una tenacidad de al menos 1 GPa, todavía más preferentemente al menos 1,5 GPa, lo más preferentemente al menos 2 GPa.

- 20 En la estructura de rejilla la distancia entre las líneas centrales de hilos adyacentes en la rejilla es mayor que el diámetro de un hilo. Esto significa que siempre hay una cierta distancia entre las superficies de dos hilos adyacentes en la rejilla. La distancia entre las líneas centrales de dos hilos adyacentes en una matriz es igual o mayor de 1,5 veces el diámetro de un hilo, más preferentemente mayor de 2 veces el diámetro de un hilo, lo más preferentemente mayor de 2,5 veces el diámetro de un hilo. Debido a esto, se obtiene un laminado que tiene una resistencia al daño muy alta.

- 25 Los hilos pueden estar colocados en la estructura de rejilla de diversas formas. Por ejemplo, es posible hacer una tela abierta, que tiene la estructura de rejilla, y aplicar la tela en el laminado. Otra posibilidad es hacer una red.

Es incluso posible producir la estructura de rejilla de los hilos de alta tenacidad produciendo una tela que comprende matrices de los hilos de alta tenacidad, estando las aberturas en la rejilla entre los hilos de alta tenacidad llenas de otros hilos.

- 30 Es preferible extender los hilos en una estructura de rejilla, inmediatamente en su sitio encima de la primera capa.

- Preferentemente, la estructura de rejilla está formada por dos o más matrices de hilos paralelos, siendo el ángulo entre los hilos de las matrices mayor de 0°, preferentemente mayor de 45°, más preferentemente mayor de 60°, más preferentemente mayor de 89°, lo más preferentemente el ángulo es 90°. Lo más preferentemente, la estructura de rejilla está formada por dos o más matrices de hilos paralelos. El experto sabe cómo producir y poner en su sitio tales matrices.
- 35

El hilo puede tener un título de entre 800 y 35000 dtex.

- Si se usan hilos que comprenden filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto, los hilos tienen preferentemente un título de entre 1000 y 18000 dtex, más preferentemente entre 5000 y 15000 dtex, lo más preferentemente entre 8000 y 12000 dtex. De esta forma se obtiene un buen equilibrio entre la resistencia al daño y el peso del laminado.
- 40

La segunda capa contiene entre 200 y 2000 gramos de los hilos de alta tenacidad por metro cuadrado, estando los hilos colocados en una estructura de rejilla. Preferentemente, la segunda capa contiene entre 200 y 1000 gramos de los hilos de alta tenacidad por metro cuadrado, más preferentemente entre 300 y 600 gramos por metro cuadrado.

- 45 Se obtienen buenos resultados si el espesor de la segunda capa es más pequeño de 3 veces el diámetro de un hilo. Preferentemente, el espesor es inferior a 2 veces el diámetro de un hilo. De esta forma, se obtiene un laminado que tiene una resistencia al daño muy alta y además un peso bajo.

- La segunda capa que comprende los hilos de alta tenacidad puede unirse a la primera capa en varias formas. Por ejemplo, puede clavarse o pegarse a la primera capa. Preferentemente, la segunda capa contiene una matriz que se adhiere a los hilos y a la primera capa. Ejemplos de materiales adecuados para constituir la matriz incluyen resina epoxi, resina de éster vinílico o copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA).
- 50

Un laminado muy bueno según la invención, que tiene un peso muy ligero, que es muy rígido y que tiene una resistencia al daño muy alta, contiene una primera capa que comprende fibras de carbono y un polímero termoendurecible y contiene una segunda capa que contiene hilos que contienen filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto y un polímero termoendurecible.

Las fibras de carbono en la primera capa forman preferentemente una tela. Sin embargo, las fibras de carbono también pueden disponerse en otras configuraciones como, por ejemplo, una estructura de rejilla, un fieltro o como fibras de carbono cortadas.

Preferentemente, la primera capa y la segunda capa comprenden el mismo polímero.

- 5 La invención también se refiere a una construcción que contiene el laminado según la invención.

Buenos ejemplos de aplicaciones para el laminado incluyen una cúpula de radar, tanques para el transporte de fluidos, especialmente para el transporte de fluidos peligrosos como, por ejemplo, gasolina.

- 10 Un ejemplo preferido es un dispositivo para el transporte aéreo que comprende el laminado según la invención. Buenos ejemplos son un contenedor de carga aérea y el revestimiento de bodega en la bodega de un avión. Tales revestimientos protegen que la pared interna del avión sea dañada, por ejemplo, cuando el avión se carga con carga, debido a impactos por colisión de piezas de carga contra la pared interna.

Se encontró sorprendentemente que un contenedor de carga aérea que comprende el laminado de la invención presenta una elevada resistencia al estallido, es decir, una elevada resistencia al daño a una explosión o estallido que se produce dentro o fuera de dicho contenedor.

- 15 Otra ventaja del contenedor de carga aérea de la invención es que para la misma resistencia al estallido que los contenedores conocidos, es de peso mucho más ligero. Todavía otra ventaja del contenedor de carga aérea de la invención es que puede ser fácilmente moldeado para adaptarse al interior del avión de carga. Adicionalmente, dicho contenedor es más barato de producir y mantener que los contenedores conocidos que proporcionan la misma resistencia al estallido.

- 20 Preferentemente, la rejilla está localizada en el lado de impacto de la estructura. Para un contenedor esto es sobre el exterior. Para un revestimiento de una bodega esto es el lado dirigido al interior del avión.

- 25 La invención se explica además en la figura. La Fig. 1 muestra una fotografía de hilos que comprenden filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto (Dyneema™ SK75 de 14080 dtex), estando el hilo colocado en una estructura de rejilla. La estructura de rejilla se obtiene produciendo una tela abierta de ligamento tafetán con 2,5 hilos por cm en tanto la dirección de urdimbre como de trama. El ángulo entre las matrices paralelas de hilos es 90°.

Ejemplo 1

- 30 Se dispone una doble disposición de fibra Dyneema® SK75 de 5280 dtex en una rejilla lisa simétrica rectangular de 2,5 haces por centímetro en ambas direcciones. La distancia en la rejilla entre las líneas centrales de dos hilos adyacentes es aproximadamente 2 veces el diámetro de un hilo, de manera que las aberturas en la rejilla tienen un tamaño de aproximadamente igual al diámetro de un hilo. La rejilla se combina con una tela de fibra de carbono en una disposición de placa de panel plano usando una resina basada en éster vinílico estándar. La resina basada en éster vinílico se aplica como la matriz para tanto la tela de fibra de carbono como la rejilla. Después de curar la resina basada en éster vinílico se obtiene un laminado rígido, delgado y resistente al impacto de aproximadamente 3 mm de espesor que tienen un patrón superficial similar a rejilla. Este laminado tiene un peso de aproximadamente 1 kg por metro cuadrado. Se corta un panel del laminado y se monta en un marco de contenedor de carga aérea. El contenedor se llena con 600 kg de masa normalmente procedente de bloques metálicos que simulan la carga aérea. Se conduce una carretilla de dos horquillas de tamaño medio eléctrica desde varias distancias que oscilan de 0,0 metros hasta 2,5 metros con aceleración plena contra el panel. El panel resiste al menos un golpe de 1,5 metros de distancia.

- 40 Una vez se perfora un orificio en el panel, la carretilla elevadora no será capaz de rasgar un orificio más grande levantando el contenedor entero cargado con 600 kg.

Experimento comparativo A

- 45 Se repitió el Ejemplo 1, sin embargo en lugar de una rejilla de disposición doble de la fibra Dyneema® SK75 se usó una tela densamente tejida de fibra SK75, que tiene una densidad de área de, que es igual a la cantidad de Dyneema® SK75 por unidad de superficie usada en el Ejemplo 1.

Ya golpeado por la carretilla de dos horquillas desde una distancia de 1 metro resultó un daño considerable. Además, tras levantar el contenedor se obtuvo una cantidad considerable de daño en cascada.

Experimento comparativo B

- 50 Se repitió el Ejemplo 1, sin embargo en lugar del laminado se usó un panel de aluminio de 0,7 mm de espesor y un peso de 1,9 kg por metro cuadrado. El panel no resistió incluso a un golpe por la carretilla de dos horquillas desde una distancia de 0,5 m.

Ejemplo 2

ES 2 625 129 T3

5 Se determinaron la velocidad a la que existe una probabilidad del 50 % de que una bala perfora el laminado (V50) y la absorción de energía específica (SEA) del laminado del Ejemplo 1 a 21 °C con procedimientos de prueba según STANAG 2920, usando proyectiles que simulan fragmentos de acero (FSP) de 1,1 gramos. Después de acondicionar a aproximadamente 21 °C y aproximadamente 65 % de humedad relativa durante aproximadamente 24 horas, el laminado se fijó usando tiras flexibles sobre un soporte relleno de material de fijación Roma Plastilina, que se preacondicionó a 35 °C. La densidad de área (AD) del laminado fue 1,3 g/m².

Se encontró que V50 era 170 m/s a una SEA de 12,23 J.m²/kg.

Experimento comparativo C

10 Se sometió una placa de aluminio de calidad F220 (espesor 0,8 mm) con una AD de 2,1 g/m² al mismo procedimiento de prueba que en el Ejemplo 2.

Se encontró que V50 de la placa de aluminio era 110 m/s a una SEA de 3,17 J.m²/kg.

Los valores de SEA para el laminado del Ejemplo 1 y la placa de aluminio muestran que la placa de aluminio tiene una resistencia al estallido casi 4 veces más pequeña que el laminado del Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Laminado que contiene una primera capa y una segunda capa unida a la primera capa, comprendiendo dicha segunda capa hilos de alta tenacidad y estando hecha dicha primera capa de un material seleccionado del grupo que consiste en un metal, una madera contrachapada, un polímero termoplástico o termoendurecible, y un material compuesto que contiene fibras de carbono y/o fibras de vidrio, en el que los hilos de alta tenacidad tienen una tenacidad de al menos 0,5 GPa y están colocados en una estructura de rejilla, en el que en la estructura de rejilla la distancia entre las líneas centrales de hilos adyacentes en la rejilla es al menos 1,5 veces el diámetro de un hilo, caracterizado por que la segunda capa contiene entre 200 y 2000 gramos de hilos de alta tenacidad por metro cuadrado.
2. Laminado según la reivindicación 1, en el que la primera capa tiene un módulo de flexión de al menos 10 GPa.
3. Laminado según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el espesor de la segunda capa es más pequeño de 3 veces el diámetro de un hilo.
4. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que la primera capa contiene una resina termoendurecible.
5. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que la estructura de rejilla es una tela abierta o una red.
6. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en el que la estructura de rejilla está formada por dos o más matrices de hilos paralelos, siendo el ángulo entre los hilos de las matrices mayor de 0 °.
7. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, en el que el hilo de alta tenacidad tiene un espesor de entre 800 y 35000 dtex.
8. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en el que los hilos de alta tenacidad contienen filamentos de aramida, filamentos de vidrio S, filamentos de poliéster de alta tenacidad o filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto.
9. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en el que la primera capa comprende fibras de carbono y un polímero termoendurecible y en el que la segunda capa contiene filamentos de polietileno de peso molecular ultra-alto y una resina termoendurecible.
10. Construcción para el transporte aéreo, conteniendo la construcción un laminado, conteniendo dicho laminado una primera capa y una segunda capa unida a la primera capa, comprendiendo dicha segunda capa hilos de alta tenacidad, caracterizada por que la primera capa está hecha de un material seleccionado del grupo que consiste en un metal, una madera contrachapada, un polímero termoplástico o termoendurecible, y un material compuesto que contiene fibras de carbono y/o fibras de vidrio, y por que los hilos de alta tenacidad tienen una tenacidad de al menos 0,5 GPa y están colocados en una estructura de rejilla en la que en la estructura de rejilla la distancia entre las líneas centrales de hilos adyacentes en la rejilla es al menos 1,5 veces el diámetro de un hilo.
11. Un contenedor de carga aérea que comprende un laminado, conteniendo dicho laminado una primera capa y una segunda capa unida a la primera capa, comprendiendo dicha segunda capa hilos de alta tenacidad, caracterizado por que la primera capa está hecha de un material seleccionado del grupo que consiste en un metal, una madera contrachapada, un polímero termoplástico o termoendurecible y un material compuesto que contiene fibras de carbono y/o fibras de vidrio, y por que los hilos de alta tenacidad tienen una tenacidad de al menos 0,5 GPa y están colocados en una estructura de rejilla en la que en la estructura de rejilla la distancia entre las líneas centrales de hilos adyacentes en la rejilla es al menos 1,5 veces el diámetro de un hilo.
12. Un revestimiento de bodega que comprende un laminado, conteniendo dicho laminado una primera capa y una segunda capa unida a la primera capa, comprendiendo dicha segunda capa hilos de alta tenacidad, caracterizado por que la primera capa está hecha de un material seleccionado del grupo que consiste en un metal, una madera contrachapada, un polímero termoplástico o termoendurecible y un material compuesto que contiene fibras de carbono y/o fibras de vidrio, y por que los hilos de alta tenacidad tienen una tenacidad de al menos 0,5 GPa y están colocados en una estructura de rejilla en la que en la estructura de rejilla la distancia entre las líneas centrales de hilos adyacentes en la rejilla es al menos 1,5 veces el diámetro de un hilo.
13. Una construcción que comprende el laminado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, estando elegida dicha construcción del grupo que consiste en una construcción para transporte aéreo, una cúpula de radar y tanques para el transporte de fluidos.
14. Una estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 10 - 13, en la que la rejilla en el laminado está localizada en el lado del impacto de la estructura.

Fig. 1

