

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 761**

51 Int. Cl.:

B32B 37/02 (2006.01)

B29B 15/12 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B29C 70/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/02 (2006.01)

B29K 105/16 (2006.01)

D06M 11/74 (2006.01)

D06M 15/55 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2011 PCT/FR2011/052670**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12066241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011 E 11794824 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2640560**

54 Título: **Método de fabricación de material fibroso preimpregnado de polímero termoendurecible**

30 Prioridad:

17.11.2010 FR 1059446

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

15.09.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**GAILLARD, PATRICE;
HAVEL, MICKAEL y
KORZHENKO, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 632 761 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

Método de fabricación de material fibroso preimpregnado de polímero termoendurecible

La presente invención se refiere a un método de fabricación de material fibroso preimpregnado y las utilidades de tales materiales fibrosos.

5 Por materiales fibrosos se hace referencia a un conjunto de fibras de refuerzo que pueden ser, o bien fibras cortas como fieltros o materiales no tejidos que se pueden presentar en forma de tiras, láminas, trenzas, mechas o fragmentos, es decir fibras continuas como por ejemplo en los tejidos 2D, fibras UD o materiales no tejidos.

10 Las fibras que se pueden incorporar en la composición del material son de forma más especialmente fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras minerales tales como basalto, carburo de silicio, fibras a base de polímeros, fibras vegetales, fibras celulósicas tales como viscosa, lino, cáñamo, seda, sisal, utilizadas solas o en mezcla.

15 La invención se refiere más particularmente a la fabricación de materiales fibrosos impregnados con un polímero termoendurecible o denominado de otro modo resina termoendurecible (significando los dos términos lo mismo) o una mezcla de polímeros (o resinas) termoendurecibles y las utilidades de tales materiales denominados materiales fibrosos preimpregnados para la fabricación de materiales compuestos que sirven para la realización de piezas tridimensionales (3D).

20 De hecho, los materiales fibrosos preimpregnados de un polímero se utilizan en la fabricación de piezas de estructura de motores en particular móviles, con el fin de aligerarlas a la vez que se les confiere una resistencia mecánica comparable a la obtenida con piezas de estructura metálica y/o para asegurar la protección térmica y/o asegurar la descarga de cargas electrostáticas. Estos materiales fibrosos pueden estar impregnados con un polímero termoplástico o un polímero termoendurecible.

Los materiales fibrosos preimpregnados además pueden contener nanocargas de origen carbónico conductoras tales como nanotubos de carbono (o NTC), negro de carbono, nanofibras o grafenos, más particularmente nanotubos de carbono (NTC).

25 La presencia de nanotubos de carbono en el material fibroso permite mejorar las propias mecánicas y/o técnicas y/o eléctricas de las piezas mecánicas a base de dicho material.

30 De este modo, los materiales fibrosos preimpregnados forman materiales ligeros que proporcionan una resistencia mecánica comparable a la del metal, proporcionando un aumento de la resistencia eléctrica y/o térmica de la pieza mecánica producida con el fin de asegurar la descarga del calor y/o de la carga electrostática. Estos materiales son particularmente adecuados para la producción sencilla de cualquier estructura mecánica tridimensional, comúnmente simbolizada por 3D, en particular para automóviles, aeronáutica, campo náutica, transporte ferroviario, deportes o aeroespacial.

La invención se aplica a la producción de piezas que tienen una estructura 3D, tales como en particular alas de avión, fuselaje de un avión, casco de un barco, partes laterales o aleros de un automóvil o incluso discos de freno, el cuerpo de un gato hidráulico o volantes de dirección, por medio de materiales fibrosos preimpregnados.

35 En la fabricación de material fibroso impregnado con una resina termoendurecible (es decir, con un polímero termoendurecible) o una mezcla de polímeros termoendurecibles, la impregnación se realiza a la temperatura de fusión T_f de la resina como temperatura mínima o a una temperatura más elevada. Esta temperatura T_f varía en función de las resinas utilizadas. Después de la etapa de impregnación del material, la resina se encuentra en un estado estable que permite conformar el material para la fabricación de piezas tridimensionales. La conformación se puede realizar justo después de la impregnación o posteriormente. El endurecedor o elemento de activación de la reacción de reticulación que se introdujo en la resina termoendurecible permanece inactivo mientras no se alcance su temperatura de reacción. Esta temperatura es superior a la temperatura de transición vítrea T_g de la resina (reticulada) y es superior a la temperatura de fusión T_f (de la resina antes de la reticulación) si existe. Para la producción de piezas que tengan una estructura tridimensional, los materiales fibrosos se conforman y se calientan a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea T_g de la resina. La resina se transforma en una resina termodura y la pieza toma de ese modo su forma final.

40

45

Hasta la fecha, cuando se introducen nanocargas tales como NTC en la resina termoendurecible, de hecho se dispersan en la formulación de base de resina, es decir, en la resina o composición de resina termoendurecible que contiene el endurecedor.

50 El solicitante ha observado en este caso, que la presencia en la resina de nanocargas, en particular tales como los NTC, plantea varios problemas técnicos a resolver. En primer lugar, su manipulación en seco en forma de polvo

pulverulento de tamaño nanométrico presenta riesgos para la salud, la seguridad y el medio ambiente en general para los usuarios en talleres de fabricación de los materiales fibrosos preimpregnados. A continuación, la introducción de estas nanocargas, en particular los NTC, conduce a la formación de agregados, necesitando la utilización de mezcladoras de alto cizallamiento para desagregarlos con riesgo de calentamiento y reticulación prematura de la resina en presencia del endurecedor. Del mismo modo, estas nanocargas, debido a su tamaño (gran superficie específica) y a sus interacciones con la resina, conducen a un aumento significativo de la viscosidad del medio. Esto limita de forma significativa la tasa de nanocargas, en particular la tasa de los NTC, que es posible incorporar en una resina termoendurecible que ya contiene el endurecedor, sin utilizar los métodos particulares de dispersión de alto cizallamiento con los inconvenientes mencionados.

5
10
15
A falta de una solución a los problemas mencionados, la presencia en la resina de nanocargas, tales como los NTC, provoca una formación de dominios subreticulados que contribuyen a la reducción de la temperatura de transición vítrea Tg de la resina con respecto a la temperatura especificada por los fabricantes y, en consecuencia, una modificación con reducción de las rendimientos termomecánicos directamente relacionadas con la Tg, tales como rendimientos eléctricos (conductividad) a través de la heterogeneidad del material. Una de las razones o explicaciones posibles es que la parte de resina termoendurecible permanece adsorbida sobre la superficie de los NTC y por lo tanto ya no está disponible para la reacción de reticulación para participar en la red reticulada. La formación de dominios subreticulados contribuye entonces a la reducción de la temperatura de transición vítrea y de los rendimientos termomecánicos (Aquad *et al.*, Poly. Engin. Sci. 2010, 183-190). El documento WO 2008/065446 describe un método de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

20 La presente invención tiene como objeto solucionar este problema. Permite evitar la formación de dominios subreticulados y mantener una temperatura de transición vítrea Tg de la resina termoendurecible (polímero termoendurecible o mezcla de polímeros termoendurecibles) elevada.

Para este fin, se propone, de acuerdo con la invención, utilizar una mezcla que contiene nanocargas, en particular nanotubos de carbono y el endurecedor, es decir nanocargas dispersadas previamente por separado en el endurecedor, con el fin de introducir los nanotubos de carbono por medio de esta mezcla en el material fibroso, de forma más precisa mediante la impregnación final de este material.

De este modo, de acuerdo con la invención, las nanocargas se introducen en el polímero termoendurecible, no solas, sino por medio de la mezcla de nanocargas / endurecedor. De acuerdo con la invención, la mezcla de nanocargas / endurecedor se puede introducir directamente en el polímero termoendurecible antes de la impregnación material fibroso o bien se puede incorporar en el material fibroso durante la impregnación.

La mezcla de nanocargas / endurecedor se puede presentar en forma de fluido, polvo, fibras, película, en función del endurecedor y de la tasa de nanocargas. Cuando la mezcla de nanocargas / endurecedor se incorpora en el material fibroso antes de la impregnación, esta mezcla se producirá de preferencia en forma de fibras, o en forma de película, o en forma de polvo. De este modo, cuando la mezcla de nanocargas / endurecedor está en forma de fibras, estas fibras estarán de forma ventajosa en el conjunto de fibras que forman el material fibroso. Cuando la mezcla se presenta en forma de polvo, se depositará sobre el material fibroso. Cuando la mezcla está en forma de una película, se depositará de forma ventajosa sobre el material fibroso. El material fibroso obtenido de ese modo se impregna a continuación con el polímero termoendurecible. Además es evidente para la Solicitante que la presente invención también se podría aplicar a nanocargas conductoras basadas en carbono distintas de los nanotubos de carbono y en particular al negro de carbón, a las nanofibras de carbono o a los grafenos, que también son susceptibles de plantear problemas de seguridad debido a su carácter pulverulento y que tienen una capacidad para conferir propiedades conductoras o mecánicas mejoradas a los materiales en los que se incorporan.

La presente invención tiene como objeto más particularmente un método de fabricación de un material fibroso que comprende un conjunto de una o varias fibras, formado por fibras de carbono o fibras de vidrio o fibras vegetales o fibras minerales o fibras celulósicas o fibras a base de polímero, utilizadas solas o en mezcla, impregnado con un polímero termoendurecible o una mezcla de polímeros termoendurecibles que contienen un endurecedor y nanocargas de origen carbónico tales como nanotubos de carbono (NTC), negro de carbono, nanofibras de carbono o grafenos, caracterizado principalmente por que, para introducir dichas nanocargas en el material fibroso, se utiliza una mezcla que contiene las nanocargas de origen carbónico tales como los NTC y el endurecedor (nanocargas dispersadas previamente en dicho endurecedor). La mezcla de nanocargas de origen carbónico / endurecedor comprende de forma ventajosa una tasa de nanocargas comprendida entre un 10 % y un 60 %, de preferencia entre un 20 % y un 50 % con respecto al peso total de la mezcla.

La mezcla de nanocargas de origen carbónico / endurecedor debe comprender además un acelerador o un catalizador de reticulación. De acuerdo con la presente invención se pueden considerar diferentes tipos de reticulaciones y, en función de las mismas, los endurecedores correspondientes, por ejemplo:

- por policondensación o por poliadición entre dos funciones correactivas con el endurecedor siendo el de 2 componentes el menos viscoso y/o de masa molecular menor, con posibilidad de reacción de reticulación acelerada por catálisis (presencia de un catalizador) o

- por reticulación radicalaria por apertura de insaturaciones etilénicas, siendo el endurecedor en este caso el iniciador radicalario, de tipo peróxido incluyendo hidroperóxido, con presencia opcional de un acelerador de descomposición del peróxido, tal como una lámina terciaria, sales de Co^{2+} o Fe^{2+} .

5 En un ejemplo de realización preferente, las nanocargas de origen orgánico, denominados en lo sucesivo nanocargas, están formadas por nanotubos de carbono (NTC).

10 Por resina termoendurecible, se considera la resina multifuncional principal de un sistema de dos componentes (2K) que se puede reticular por condensación, adición o por apertura de insaturaciones etilénicas por vía radicalaria o por otras vías de reticulación iónicas o de otro tipo. El otro componente reactivo de este sistema corresponde a la definición de endurecedor de acuerdo con la invención que corresponde al componente menos viscoso y/o de peso molecular menor en dicho sistema de dos componentes. En el caso en el que la resina termoendurecible comprende insaturaciones etilénicas reticulables, dicho endurecedor es, por ejemplo, un iniciador radicalaria, en particular un iniciador de peróxido, término que para la invención significa, un peróxido o un hidroperóxido. Con un iniciador de tipo hidroperóxido, se pueden utilizar aceleradores de descomposición, tales como aminas terciarias, sales de cobalto (2+) o hierro (2+).

15 Por endurecedor, se hace referencia, en el sentido de la presente invención, a un compuesto capaz de dar lugar a una reticulación química y de conducir a una red polimérica tridimensional, por medio de enlaces de reticulación irreversibles de tipo covalente, que una vez obtenidas ya no se pueden transformar por la acción del calor, siendo dicha red tridimensional infusible por calentamiento e insoluble en un disolvente. Por lo tanto este compuesto es, en primer lugar, un agente reticulante o de reticulación para dicha resina termoendurecible. Este compuesto en general es el compuesto menos viscoso y/o de peso molecular menor, en particular entre los dos componentes de un sistema reticulable de dos componentes.

25 Por lo tanto, el endurecedor es un compuesto a menudo polifuncional que porta, por ejemplo, grupos funcionales amino, anhídrido o alcohol o isocianato o epoxi que son reactivos con respecto a grupos funcionales correactivos portados por una resina termoendurecible. Por resina termoendurecible se hace referencia, en el sentido de la presente invención, a un polímero que se puede reticular químicamente con un endurecedor, en una resina termodura que tiene una estructura tridimensional y es infusible e insoluble, la cual una vez obtenida ya no se puede transformar por la acción del calor. En otras palabras, una resina termoendurecible, una vez que se forma la red polimérica tridimensional, se convierte en una red polimérica termodura que ya no fluirá bajo el efecto del calor (ausencia de fluencia), incluso con un aporte de energía mecánica cizallante (por cizallamiento).

30 Las resinas termoendurecibles a reticular usando endurecedor de acuerdo con la invención comprenden: resinas epoxi, poliésteres y poliésteres insaturados, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos y poliimididas tales como resinas de bis-maleimidadas, aminoplastos (que resultan de la reacción de una amina tal como melamina con un aldehído tal como glioxal o formaldehído) y sus mezclas, sin que esta lista sea limitante. Se debe observar que los poliésteres insaturados, ésteres de vinilo o resinas multifuncionales acriladas se reticular por apertura de al menos dos insaturaciones etilénicas en presencia de un iniciador radicalaria que, en este caso, desempeña el papel de endurecedor, en general en presencia de un comonomero etilénico como monómeros acrílicos o vinil aromáticos. El iniciador radicalaria preferente es de tipo peroxídico, incluyendo este término peróxidos e hidroperóxidos. La descomposición del iniciador peroxídico y, en particular del iniciador hidroperóxido, se puede acelerar en presencia de un acelerador de descomposición tal como una amina terciaria o una sal de cobalto ($^{2+}$) o de hierro ($^{2+}$).

La impregnación La impregnación se puede realizar colocando, de acuerdo con una primera opción, el material fibroso en un baño de polímero(s) termoendurecible(s) fluido en el que se introduce o se ha introducido la mezcla de nanocargas / endurecedor (nanocargas dispersas previamente en el endurecedor).

45 La impregnación también se puede realizar colocando el material fibroso en lecho fluidizado, polímero termoendurecible o mezcla de polímeros termoendurecibles que se encuentra en el estado de polvo, así como la mezcla de nanocargas / endurecedor.

La impregnación también se puede realizar extruyendo directamente un flujo de polímero termoendurecible que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor sobre el material fibroso que se presenta en forma de lámina o de tira o de trenza.

50 También es posible prever la preimpregnación del material fibroso con la mezcla de endurecedor / nanocargas antes de la deposición del polímero (resina) termoendurecible.

Y, en otro ejemplo de realización, la impregnación consiste en:

- i) utilizar al menos dos series de fibras diferentes, una primera serie de fibras continuas que forma las fibras de

refuerzo de dicho material, y una segunda serie de fibras formadas por polímero termoendurecible (no reticulado) que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor y que tienen una temperatura de fusión Tf;

ii) colocar las dos series de fibras en contacto la una con la otra y a continuación,

- 5 iii) calentar el conjunto de las dos series de fibras hasta una temperatura al menos igual a la temperatura de fusión Tf de las fibras termoendurecibles y dejando enfriar el conjunto hasta la temperatura ambiente, siendo la temperatura de fusión Tf inferior a la temperatura de reacción del endurecedor e inferior a la temperatura de fusión de las fibras de la primera serie.

10 Las fibras de refuerzo que constituyen la primera serie pueden ser fibras minerales o fibras orgánicas de polímero termoplástico o termoendurecible o incluso una mezcla de fibras minerales y fibras orgánicas de polímero termoplástico o termoendurecible. también se describe un aparato en el que la impregnación consiste en utilizar dos series de fibras, la impregnación de las fibras de refuerzo que forman la primera serie se forman directamente por fusión a una temperatura Tf de las fibras de polímero termoendurecible que se pusieron en contacto.

15 De forma ventajosa, el aparato comprende una línea para la formación continua de dicho material en forma de al menos una tira calibrada y homogénea con fibras de refuerzo (minerales u orgánicas) impregnadas con polímero termoendurecible, que comprende el dispositivo de colocación de al menos un conjunto de dos series de fibras utilizadas para formar una tira, con el fin de colocar las dos series de fibras en contacto entre sí, estando provisto este dispositivo de un primer dispositivo de calandrado y que comprende un dispositivo de conformación, provisto de un segundo dispositivo de calandrado, provisto de dos rodillos que comprenden al menos una sección de prensado de anchura deseada, para obtener, a través de presión, una tira calibrada en anchura durante su paso a través de
20 los rodillos.

Cuando las dos series de fibras se calientan a la temperatura de fusión Tf de la fibra de polímero termoendurecible, también se conforman para obtener un material homogéneo de forma y dimensiones calibradas en forma de una tira.

25 Para la formación simultánea de varias tiras calibradas en anchura y homogéneas de material fibroso preimpregnado, el aparato comprende entradas para varios conjuntos de dos series de fibras y varias secciones para conformar y calibrar la anchura de las tiras.

La invención también se refiere a las utilizaciones de materiales fibrosos preimpregnados mediante una composición que contiene un polímero termoendurecible o una mezcla de polímeros termoendurecibles y una mezcla de nanocargas tales como nanotubos de carbono y endurecedor, para la fabricación de piezas que tienen una estructura tridimensional.

30 Esta utilización comprende una etapa de conformación de los materiales fibrosos preimpregnados, asociada a un calentamiento de dichos materiales a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea Tg del polímero termoendurecible con el fin de activar la reacción del endurecedor, es decir, reticular el polímero para hacer que la composición se termoendurezca (es decir, se reticule) y dar a la pieza su forma final.

De forma práctica, para la fabricación de piezas tridimensionales (3D) se pueden utilizar varios métodos.

35 En un ejemplo, la conformación de los materiales fibrosos puede consistir en colocar los materiales fibrosos preimpregnados sobre una preforma, en filas escalonadas y de forma que se superpongan al menos en parte hasta la obtención del espesor deseado y calentar por medio de un láser que permita además ajustar la colocación de los materiales fibrosos con respecto a la preforma, siendo la preforma retirada a continuación.

40 De acuerdo con otros ejemplos, la conformación de los materiales preimpregnados se realiza mediante una de las siguientes técnicas conocidas:

- el calandrado,
- el laminado,
- la pultrusión,
- la inyección a baja presión (R.T.M) o incluso,

45

- la técnica de enrollado de filamentos
- la infusión
- termocompresión
- RIM o S-RIM.

50 Otras particularidades y ventajas de la invención aparecerán claramente con la lectura de la descripción que se realiza a continuación y que se proporciona a modo de ejemplo ilustrativo y no limitante y con respecto a figuras en las que:

- la figura 1 representa el esquema de un aparato que usa el método en el caso en el que la impregnación se

realiza mediante la fusión de una serie de fibras termoendurecibles, en contacto con una serie de fibras de refuerzo,

- la figura 2 representa el esquema de un medio horno con la ranura de colocación de las fibras,
- la figura 3 representa el esquema de los rodillos de calandrado con los elementos complementarios de calibrado y conformación del material en forma de tira,
- la figura 4 representa el esquema de un medio horno con varias ranuras de colocación de las fibras,
- la figura 5 representa el esquema de los rodillos de calandrado con varios elementos complementarios de calibrado y conformación del material en varias tiras.

En la continuación de la presente descripción, por « nanocarga de origen carbónico », destinada a su mezcla con el endurecedor de acuerdo con la invención, se hace referencia a una carga que comprende al menos un elemento del grupo formado por nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbono, grafenos, grafito o una mezcla de los mismos en cualquier proporción. De preferencia, el tamaño de las partículas de estas nanocargas no supera 150 nm, pudiendo presentarse estas partículas en forma de agregados de partículas que no superan 10 µm (micrómetros). Las nanocargas de origen carbónico se denominan nanocargas en lo sucesivo.

De acuerdo con la invención, se propone introducir nanocargas tales como nanotubos de carbono (NTC) por medio de una mezcla que contiene un compuesto reactivo que permite realizar la reticulación de la resina termoendurecible y las nanocargas cuando esta (resina) se calienta a una temperatura al menos igual a la temperatura de reticulación. De una manera conocida, el compuesto reactivo comprende al menos un endurecedor o una composición de endurecedores. También puede comprender un acelerador o un catalizador. A continuación se hará referencia, por simplicidad, de endurecedor.

l) La mezcla de nanocargas / endurecedor:

La mezcla contiene nanocargas y el endurecedor o una combinación de endurecedores, elegido(s) en función de la resina utilizada de una manera conocida por un experto en la materia. De este modo, la mezcla de nanocargas / endurecedor puede comprender aditivos, por ejemplo compuestos que serán inertes con respecto a la reacción de reticulación (como disolventes) o por el contrario disolventes o diluyentes reactivos que controlarán la reacción de reticulación ajustando ciertas propiedades mecánicas de la resina termodura final, así como catalizadores o aceleradores que permiten acelerar la reticulación de los componentes reactivos.

Como aditivos para la mezcla de nanocargas / endurecedor, es posible tener un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos, tal como por ejemplo una poliamida (PA), una polieterimida (PEI) o un epoxi sólido.

Cuando en la mezcla está presente un acelerador o un catalizador, también se eligen de una manera conocida por un experto en la materia en función de la resina utilizada.

La mezcla de nanocargas de origen carbónico / endurecedor comprende de forma ventajosa una tasa de nanocargas comprendida entre un 10 % y un 60 %, de preferencia entre un 20 % y un 50 % con respecto al peso total de la mezcla.

Los nanotubos de carbono (NTC) tienen estructuras cristalinas particulares, de forma tubular, que son huecas y cerradas, formadas por átomos colocados de forma regular en pentágonos, hexágonos y/o heptágonos, obtenidos a partir de carbono. Los NTC en general están formados por una o más láminas de grafito laminadas. De ese modo se hace una distinción entre los nanotubos de una pared (Single Wall Nanotubes o SWNT) y los nanotubos de múltiples paredes (Multi Wall Nanotubes o MWNT). Los nanotubos de doble pared se pueden preparar en particular como se describe por FLAHAUT *et al.*, en Chem. Com. (2003), 1442. Los nanotubos de múltiples paredes, por su parte, se pueden preparar como se describe en el documento WO 03/02456. De acuerdo con la invención, es preferente utilizar NTC de múltiples paredes.

Los nanotubos de carbono usados de acuerdo con la invención tienen habitualmente un diámetro medio que varía de 0,1 a 200 nm, de preferencia de 0,1 a 100 nm, más preferentemente de 0,4 a 50 nm y, mejor de 1 a 30 nm y de forma ventajosa una longitud superior a 0,1 µm y de forma ventajosa de 0,1 a 20 µm, por ejemplo de aproximadamente 6 µm. Su proporción de longitud / diámetro es de forma ventajosa superior a 10 y lo más a menudo superior a 100. Por lo tanto, estos nanotubos comprenden en particular los nanotubos denominados "VGCF" (fibras de carbono obtenidas por deposición química en fase vapor o Vapor Grown Carbon Fibers). Su área superficial específica está comprendida por ejemplo entre 100 y 300 m²/g y su densidad aparente puede estar comprendida en particular entre 0,01 y 0,5 g/cm³ y más preferentemente entre 0,07 y 0,2 g/cm³. Los nanotubos de carbono de múltiples paredes pueden comprender por ejemplo de 5 a 15 láminas y más preferentemente de 7 a 10 láminas.

Un ejemplo de nanotubos de carbono brutos es la denominación comercial Graphistrength® C100 de la compañía

ARKEMA.

Las nanofibras de carbono, como los nanotubos de carbono, son nanofilamentos producidos por deposición química en fase vapor (o CVD) a partir de una fuente basada en carbono que se descompone sobre un catalizador que comprende un metal de transición (Fe, Ni, Co, Cu) en presencia de hidrógeno a temperaturas de 500 a 1200 °C. Sin embargo, estas dos cargas basadas en carbono se diferencian por su estructura (I. MARTIN-GULLON *et al.*, Carbon 44 (2006) 1572-1580). De hecho, los nanotubos de carbono consisten en una o varias láminas de grafeno enrolladas de manera concéntrica alrededor del eje de la fibra para formar un cilindro que tiene un diámetro de 10 a 100 nm. Por el contrario, las nanofibras de carbono están formadas por zonas gráficas más o menos organizadas (o pilas turboestráticas), cuyos planos están inclinados en ángulos variables con respecto al eje de la fibra. Estos apilamientos pueden tomar la forma de plaquetas, espinas de pescado o copas apiladas para formar estructuras que tienen un diámetro que varía generalmente de 100 nm a 500 nm, o incluso más.

Además, el negro de carbono es un material a base de carbono coloidal fabricado industrialmente por combustión incompleta de productos pesados de petróleo, que se presenta en forma de esferas de carbono y agregados de estas esferas y cuyas dimensiones están generalmente comprendidas entre 10 y 1000 nm.

Los grafenos son láminas de grafito aisladas e individualizadas, pero muy a menudo se denomina grafenos a los conjuntos que comprenden entre una y varias decenas de láminas. A diferencia de los nanotubos de carbono, presentan una estructura más o menos plana con ondulaciones debidas a la agitación térmica que son aún mayores cuando se reduce el número de láminas. Se hace una distinción entre FLG (Grafeno de Pocas Capas), NGP (Placas de Grafeno de Tamaño Nanométrico), CNS (NanoLáminas de Carbono) y GNR (NanoCintas de Grafeno).

El grafito se caracteriza por una estructura cristalina formada por átomos de carbono organizados en planos de hexágonos regulares. El grafito está disponible por ejemplo bajo las marcas Timrex o Ensaco.

El endurecedor se elige en función de la naturaleza de la resina termoendurecible y de su modo de reticulación (o su reactividad) en un sistema reactivo de dos componentes (en efecto correactivo), por ejemplo mediante (poli)condensación o mediante (poli) adición o por reticulación a través de la apertura de insaturaciones etilénicas por vía radicalaria o (reticulable) por otras vías. Si la resina termoendurecible porta grupos funcionales reactivos por condensación o por adición, dicho endurecedor curado porta funciones correactivas, es decir, funciones capaces de reaccionar con los grupos funcionales portados por dicha resina termoendurecible, respectivamente por condensación y adición. La resina termoendurecible y el endurecedor forman de ese modo un sistema reactivo de dos componentes que tiene un grupo funcional reactivo medio superior a 2 para ser reticulable. En el caso de las resinas termoendurecibles, que son reticulables a través de la apertura de insaturaciones etilénicas por vía de reticulación radicalaria u otra vía, están presentes al menos dos insaturaciones etilénicas por cadena del polímero. En este caso, los endurecedores pueden ser, por ejemplo, iniciadores radicalarios, tales como la familia de los compuestos peroxídicos que pueden ser peróxidos o hidroperóxidos. Estos últimos se pueden descomponer en radicales libres, bien elevando la temperatura (mediante un efecto térmico), y también a baja temperatura mediante el uso de un agente reductor que es un acelerador de la descomposición radicalaria del iniciador y comúnmente se conoce como acelerador en composiciones termoendurecibles (reticulables) de este tipo.

Por lo tanto, en función de las resinas termoendurecibles y de los grupos funcionales reactivos portados, los agentes de endurecimiento que se pueden utilizar de acuerdo con la invención pueden comprender aminas, derivados obtenidos por reacción de urea con una poliamina, anhídridos de ácido, ácidos orgánicos, polioles y sus mezclas sin que esta lista sea limitante.

Como aminas que se pueden utilizar, se pueden mencionar las aminas alifáticas tales como ciclohexilamina, etilen poliaminas lineales tales como etilendiamina, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilen pentamina (TEPA), aminas cicloalifáticas tales como 1,2-diaminociclohexano, isoforona diamina, N,N'-diisopropil isoforona diamina, hexamina, aminas aromáticas tales como bencilamina, dietiltoluenodiamina (DETDA), metafenilendiamina (MPDA), diaminodifenil metano (DDM), diaminodifenil sulfona (DDS), dicianodiamida (DICY tal como Dyhard 100SF de AlzChem), 4,4'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-metilen dianilina, metilen bis 4,4'-ortocloroanilina (MBO-CA), oligómeros de poliaminas (por ejemplo Epikure 3164 de Résolution).

Como derivados obtenidos por reacción de urea con una poliamina, se pueden mencionar 1-(2-aminoetil)imidazolidona, también conocida como 1-(2-aminoetil)imidazolidin-2-ona (UDETA), 1-(2-hidroxi)etilimidazolidona (HEIO), 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA), 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino]etil)amino]etil)imidazolidona (UTEPA), N-(6-amino-hexil)-N'-(6-metil-4-oxo-1,4-dihidropirimidin-2-il) urea (UPy).

Como anhídridos, se pueden mencionar los anhídridos ftálicos y derivados tales como anhídrido ftálico, anhídrido dicloroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metil hexahidroftálico (MHHPA), anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA, tal como Aradur 917 de Huntsman), anhídrido metil hexahidroftálico (HH-PA), anhídrido metil náxico (AMN), anhídrido dodecenil succínico (DDSA), anhídrido maleico.

Como ácidos orgánicos, se pueden mencionar los ácidos orgánicos tales como ácido oxálico, succínico, cítrico, tártrico, adípico, sebácico, perclórico, fosfórico, ácidos disulfónicos tales como ácido m-bencenodisulfónico, ácido p-toluenosulfónico, cloruro de metanodisulfonilo o ácido metanodisulfónico.

5 Como fosfatos orgánicos, se pueden mencionar monometil-ortofosfato, monoetil-ortofosfato, mono-n-butil-ortofosfato, monoamil-ortofosfato.

10 Como polioles que se pueden utilizar como endurecedores en particular con resinas de isocianato, se pueden mencionar glicerol, etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, polieterpolioles, por ejemplo los obtenidos por condensación de un óxido de alquileo o una mezcla de óxidos de alquileo con glicerol, etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, poliesterespolioles, por ejemplo los obtenidos a partir de ácidos policarboxílicos, en particular ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, con glicerol, etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol.

Los polieterpolioles obtenidos por adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, sobre aminas aromáticas, en particular la mezcla de 2,4 y 2,6 tolueno diamina también son convenientes.

15 Como otros compuestos que se pueden utilizar como endurecedores de acuerdo con la invención, también se pueden mencionar los isocianatos tales como bis-4-fenildiisocianato, derivados fenólicos tales como el producto DEH 85 de Dow, los aductos de óxido de etileno u óxido de propileno con una poliamina tal como DETA, por ejemplo hidroxietildietil triamina, polieteraminas comercializadas por Hunstman bajo la denominación comercial Jeffamina® D-2000, T-403, los aductos de DGEBA-aminas alifáticas con exceso de grupos funcionales amino con respecto a los glicidilos, poliamidoaminas por ejemplo Versamid® 140 de la compañía Cognis Corp., Epikure® 3090 de la
20 compañía Hexion, poliamidas como Epicure® 3090, y Epikure® 3100-ET-60 de la compañía Hexion, amidoaminas obtenidas por condensación entre un ácido graso y una poliamina como Ancamide®-260A®, y Ancamide® 501 de Air Products, poliamidas « flexibilizadas » como Epi-cure® 3164 de la compañía Hexion, polimercaptanos tales como Capcure® 3830-81, de la compañía Cognis Corp., las bases de Mannich obtenidas por reacción entre (poli)amina, formaldehído y (alquil)fenoles como Epi-cure® 190, 195, 197 de la compañía Hexion, cetiminas por ejemplo
25 Epikure® 3502 de la compañía Hexion, resinas epoxi polioles de base que pueden reticular poliisocianatos por ejemplo Epikote® 1007 y 1009 de la compañía Hexion.

30 Como otro compuesto que se utiliza como endurecedor, en particular para las resinas termoendurecibles con insaturaciones etilénicas, también se pueden mencionar peróxidos/hidroperóxidos orgánicos con sus matrices (a menudo disolventes orgánicos ya que los peróxidos jamás se encuentran en condiciones puras) tal como se mencionan a continuación. Por ejemplo se puede elegir el hidroperóxido de cumeno (Luperox® CU50VE de Arkema que contiene un 50 % de disolventes orgánicos).

Catalizador y Acelerador

35 El catalizador se elige entre: ácidos benzoicos sustituidos tales como los ácidos salicílico, 5-cloro-benzoico o acetilsalicílico. Ácidos sulfonados (o sulfónicos) tales como ácido m-benceno-disulfónico.

El acelerador (en particular el acelerador de descomposición de un hidroperóxido) se puede elegir entre: aminas terciarias tales como dimetilaminoetil fenol (DMP), bencil dimetil anilina (BDMA), monoetil amina asociada al trifluoruro de boro (MEA-BF₃), imidazoles tales como imidazol-2-etil-4-metilo, alcoholatos metálicos.

II) Los polímeros termoendurecibles también denominados resinas termoendurecibles

40 Por polímeros termoendurecibles o incluso «resina termoendurecible», se hace referencia a un material generalmente líquido a temperatura ambiente o con bajo punto de que es susceptible de endurecimiento, generalmente en presencia de un endurecedor, bajo el efecto del calor, un acelerador, un catalizador o una combinación de estos elementos, para obtener una resina termoendurecida. Esta (resina termoendurecida) está formada por un material que contiene cadenas de polímeros de longitud variable unidas entre ellas por enlaces
45 covalentes, con el fin de formar una red tridimensional. Con respecto a sus propiedades, esta resina termoendurecida es infusible e insoluble. Se puede ablandar calentándola por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) pero no presenta fluencia y una vez que se le ha dado una forma forme, ya no se puede volver a dar forma posteriormente por calentamiento.

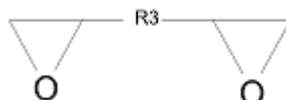
Los polímeros termoendurecibles se eligen entre:

50 - poliésteres insaturados, resinas epoxi, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos, resinas multifuncionales acriladas y poliimidadas, tales como resinas de bis-maleimida, aminoplastos (que resultan de la reacción de una amina tal como melamina con un aldehído tal como glicoxal o formaldehído) y sus mezclas.

Entre las resinas termoendurecibles, son preferentes las que comprenden motivos de epoxi, ácido o isocianato, tales

como las que conducen a la obtención de redes termoduras de tipo epoxi, poliéster o poliuretano, por reacción con un endurecedor portador respectivamente del grupo funcional amino, ácido o alcohol. Aún más particularmente, la invención se aplica a las resinas termoendurecibles de epoxi (o epoxidadas) reticulables en presencia de un endurecedor de tipo amina (que comprende poliaminas, poliamidas-aminas, poliéter-aminas) o de tipo anhídrido.

- 5 Cuando se trata de resinas epoxi a reticular con la ayuda del endurecedor de acuerdo con la invención, a modo de ejemplo, se pueden mencionar resinas epoxidadas que presentan un grupo funcional definido como el número de grupos funcionales epóxidos (u oxiranos) por molécula, al menos igual a 2, tales como el éter diglicídico bisfenol A, diepóxido de butadieno, 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, dióxido de vinilciclohexeno, 4,4'-di(1,2-epoxietil) difeniléter, 4,4' (1,2-epoxietil)-bifenilo, 2,2-bis (3,4-epoxiciclohexil) - propano, éter diglicídico del
 10 resorcinol, éter diglicídico del floroglucinol, bis(2,3-epoxiciclo pentil) éter, 2-(3,4-epoxi) ciclohexano-5, 5-espiro(3,4-epoxi)ciclohexano-m-dioxano, adipato de bis-(3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilo), N,N-m-(fenilenbis-4,5-epoxi-1,2-ciclohexano-dicarboxamida), un compuesto diepoxi que contiene un ciclo de hidantoína. Por lo general las resinas de este tipo se pueden representar con la fórmula:



- 15 en la que R3 es un grupo de fórmula -CH2-O-R4-O-CH2- en la que R4 es un grupo divalente elegido entre los grupos alqueno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y los que comprenden al menos un ciclo alifático o aromático sustituido o no.

- También se pueden utilizar resinas poliepodizadas que comprenden tres o más grupos epóxidos por molécula, como por ejemplo, éter triglicídico del p-aminofenol, ésteres poliariilglicídicos, 1,3,5-tri(1,2-epoxi)benceno, 2,2',4,4'-tetraglicidioxibenzofenona, tetraglicidoxitetrafeniletano, éter poliglicídico de la resina fenolformaldehídica de tipo
 20 novolac (novolacs poliepodizadas), polibutadieno epoxidado, éter triglicídico del glicerol, éter triglicídico del trimetilolpropano y tetraglicidil 4,4'-diaminodifenilmetano.

Las resinas epoxi por lo general necesitan un anhídrido de ácido o una amina como agente endurecedor.

- Las resinas de poliésteres saturados y poliésteres insaturados se obtienen por reacción de un poliácido (o anhídrido correspondiente) con un poliol. Dicho poliácido está saturado por los poliésteres saturados y etilénicamente insaturado para poliésteres insaturados. Como poliácido se pueden mencionar: ácido succínico, ácido pentanodioico, ácido adipico, ácido maleico (insaturado), ácido fumárico (insaturado), ácido itacónico (insaturado) así como los anhídridos de estos ácidos, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido octadecenodioico, ácido eicosanodioico, ácido docosanodioico y dímeros de ácidos grasos
 30 que contienen 36 átomos de carbono (en C₃₆) o trímeros de ácidos grasos en C₅₄.

- Los dímeros o trímeros de ácidos grasos mencionados anteriormente son ácidos grasos oligómeros (dimerizados / trimerizados) obtenidos por oligomerización copolimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena larga de hidrocarburo en C₁₈ (tales como ácido linoleico y ácido oleico), como se describe en particular en el documento EP 0 471 566.
 35

Cuando el diácido es cicloalifático, puede comprender los siguientes esqueletos de carbono: norbornil metano, ciclohexilmetano, dicitlohexilmetano, dicitlohexilpropano, di(metilciclohexilo), di(metilciclohexil)propano.

Cuando el diácido es aromático, este se elige entre ácido ftálico, tereftálico, isoftálico, tetrahidroftálico, trimelítico y diácidos naftalénicos (o nafténicos), así como anhídridos que corresponden a estos ácidos.

- 40 Entre los polioles, compuestos cuya molécula comprende al menos dos grupos hidroxilo que permiten reaccionar sobre los poliácidos para la obtención de poliésteres, se pueden mencionar etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexametilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, trietilenglicol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,3 trimetilenglicol, 1,4-tetrametilenglicol, 1,8 octametilenglicol, 1,10-decametilenglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol, polieterdioles tales como PEG, PPG o PTMG, motivos de diácido
 45 carboxílico tales como ácido tereftálico y motivos de glicol (etanodiol) o butanodiol.

- Son preferentes los poliésteres insaturados que resultan de la polimerización por condensación de ácidos dicarboxílicos que contienen un compuesto etilénicamente insaturado (tal como anhídrido maleico o ácido fumárico) y glicoles tales como propilenglicol. Por lo general se endurecen en dilución en un monómero reactivo tal como estireno, por reacción de este último con las insaturaciones presentes en la cadena de poliéster, generalmente con la ayuda de un endurecedor elegido entre peróxidos orgánicos entre los que se incluyen los hidroperóxidos, ya sea
 50

por efecto térmico (calentamiento), o bien en presencia de un acelerador de la descomposición de tipo amina terciaria o sal de cobalto (2+), tal como el octoato de cobalto o una sal de hierro (2+).

Los ésteres vinílicos comprenden los productos de la reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Se pueden endurecer después de disolución en estireno (de forma similar a las resinas de poliésteres) con la ayuda de peróxidos orgánicos tales como poliésteres insaturados.

Como resinas de isocianatos a reticular de acuerdo con la invención, se pueden mencionar hexametilendiisocianato (HMDI), trimetilhexametilendiisocianatos (TMDI) tales como 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, undecanos triisocianatos (UNTI), diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de isoforona, diisocianato de norbornano (NBDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (XDI hidrogenado), 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H12MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), difenilmetano diisocianatos (MDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), los aductos que comprenden al menos dos grupos funcionales isocianato están formados por condensación entre compuestos que comprenden al menos dos grupos funcionales isocianato entre los mencionados y compuestos portadores de otros grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales isocianato, como por ejemplo grupos funcionales hidroxilo, tiol o amino. Más particularmente, como resinas termoendurecibles que portan grupos funcionales isocianato, se pueden mencionar prepolímeros con grupos terminales isocianato obtenidos a partir de la reacción de un diisocianato en exceso y de un diol o un oligómero (poliéter, poliéster) diol u obtenidos a partir de un diisocianato en exceso y de una diamina o un oligómero de diamina (poliéter-amina, poliamida-amina).

Entre los poliisocianatos se pueden mencionar los poliisocianatos modificados tales como los que contienen grupos carbodiimidas, grupos uretanos, grupos isocianuratos, grupos urea o grupos diurea. Como endurecedores para la obtención de poliuretanos y poliaminas para obtener por poliureas se utilizan polioles que permiten la reacción con los poliisocianatos.

III) Las fibras de los materiales fibrosos

Las fibras que constituyen los materiales fibrosos pueden ser fibras minerales u orgánicas, como por ejemplo fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras minerales tales como basalto, carburo de silicio, fibras a base de polímeros, tales como poliamidas aromáticas o aramidas o poliolefinas, fibras celulósicas tales como viscosa, fibras vegetales tales como lino, cáñamo, seda, sisal, utilizadas solas o en mezcla.

Ejemplos de métodos de impregnación del material fibroso

La impregnación se puede realizar colocando el material fibroso en un baño de polímero(s) termoendurecible(s) fluido, en el que se introduce la mezcla de nanocargas / endurecedor. Por « fluido », se hace referencia, en el sentido de la presente invención, a un medio que fluye bajo su propio peso y que no tiene forma propia (a diferencia de un sólido), como un líquido que puede ser más o menos viscoso o un polvo puesto en suspensión en un gas (por ejemplo aire) conocido generalmente mediante la expresión « lecho fluidizado ».

Cuando los materiales fibrosos están en forma de tira o de lámina, se pueden poner en circulación en el baño de polímero termoendurecible fluido, por ejemplo líquido.

La impregnación se puede realizar siguiendo un método de impregnación en lecho fluidizado en el que la composición polimérica, es decir, el polímero o mezcla de polímeros que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor, se encuentra en el estado de polvo. Para esto, los materiales fibrosos se pasan en baños de impregnación en lecho fluidizado de partículas de polímero que contienen la mezcla de nanocargas / endurecedor y estas impregnaciones se secan opcionalmente y se pueden calentar con el fin de realizar la impregnación del polímero sobre las fibras o tejidos, calandrados si fuera necesario.

También es posible depositar el polímero que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor y que se presenta en forma de polvo, directamente sobre los materiales fibrosos colocados en planos sobre un soporte con liberación, con el fin de permitir el reparto del polvo sobre los materiales fibrosos.

También de forma alternativa, es posible extruir directamente un flujo de polímero que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor sobre el material fibroso que se presenta en forma de lámina o tira o trenza y realizar un calandrado.

Cuando la mezcla de nanocargas / endurecedor se introduce directamente en el material fibroso, la impregnación se puede realizar colocando el material fibroso en lecho fluidizado, con el polímero termoendurecible o la mezcla de polímeros termoendurecibles que se encuentra en el estado de polvo. La impregnación se puede realizar colocando el material fibroso en un baño de polímero(s) termoendurecible(s) fluido o incluso mediante deposición de una

película de polímero termoendurecible sobre el material fibroso, calandrado y calentamiento.

5 En el caso en el que la mezcla de nanocargas / endurecedor se introduce directamente en forma de polvo después de trituración en el material fibroso, el conjunto puede reposar sobre una bandeja vibradora, por ejemplo, para repartir bien el polvo. La etapa de impregnación se realiza de forma ventajosa mediante deposición de una película de polímero termoendurecible sobre el material fibroso, calandrado y calentamiento.

10 De acuerdo con otro ejemplo, el material fibroso está formado por una primera serie de fibras que constituyen las fibras de refuerzo minerales u orgánicas y una segunda serie de fibras de polímero termoendurecible que contienen la mezcla de nanocargas / endurecedor, que tienen una temperatura de fusión Tf (antes de la reticulación) inferior a la temperatura de fusión de las fibras de la primera serie e inferior a la temperatura de transición vítrea Tg del polímero termoendurecible (reticulado). Las dos series de fibras se ponen en contacto y la impregnación se realiza calentando hasta la temperatura de fusión Tf de la segunda serie de fibras (fibras de polímero termoendurecido).

15 Los polímeros (o resinas) termoendurecibles que entran en la composición de las fibras termoendurecibles de acuerdo con este ejemplo de realización se eligen entre: poliésteres insaturados, resinas epoxi, ésteres vinílicos, acrilatos de monómeros u oligómeros multifuncionales (MFA), resinas acrílicas acriladas (multifuncionales), resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos y polímidas, tales como resinas de bis-maleimidas, aminoplastos (que resultan de la reacción de una amina tal como melamina con un aldehído tal como glicoxal o formaldehído) y sus mezclas.

Ejemplo de aparato de fabricación de un material fibroso en el caso en el que la impregnación se realiza por fusión de fibras de polímero termoendurecible o de mezcla de polímeros termoendurecibles

20 En este ejemplo de realización de material preimpregnado, cuando las dos series de fibras se calientan a la temperatura de fusión Tf de las fibras de la segunda serie, también se conforman para obtener un material homogéneo de forma y dimensiones calibradas con el aparato tal como se describe a continuación.

La colocación de las dos series de fibras y la conformación del material impregnado de fibras termoendurecibles fundidas (fibras de la segunda serie) se realizan de forma ventajosa mediante un sistema que comprende el uso de operaciones de calandrado.

25 De preferencia se realizan varias operaciones de calandrado sucesivas para afinar la conformación del material y obtener un material homogéneo sin defectos, es decir, sin granulosidad y sin burbujas de aire.

30 De preferencia, el aparato ilustrado en el esquema de la figura 1 comprende una línea de formación continua de dicho material en forma de una tira calibrada y homogénea con fibras de refuerzo por ejemplo minerales, impregnadas de polímero termoendurecible de acuerdo con la invención. La línea de formación continua comprende un dispositivo de colocación de las dos series de fibras provisto de un primer dispositivo de calandrado.

De acuerdo con un modo de realización, el aparato comprende una línea L de formación continua del material en forma de una tira calibrada y homogénea, que se describe a continuación en relación con las figuras 1, 2 y 3.

En una variante de realización la línea L de formación continua del material está prevista para formar simultáneamente varias tiras calibradas y homogéneas, como se describirá en relación con las figuras 4 y 5.

35 Esta línea L de formación continua comprende:

- un dispositivo de colocación de las fibras 100 equipado con:
 - un dispositivo de desenrollado de las fibras, 104, este dispositivo 104 comprende bobinas de fibras 141 para las fibras de la primera serie y bobinas 142 para las fibras de la segunda serie. En la práctica, hay tantas bobinas como fibras y un devanador 143.
 - 40 - un dispositivo de precalentamiento 105; comprende dos medios hornos de apertura horizontal, y rampas de infrarrojos. Su anchura es de 1 m. La temperatura máxima que se puede alcanzar es de 600 °C. La ranura de paso 13 tiene una sección de 40 x 40 mm aproximadamente.
 - 45 - un dispositivo de calandrado 106; comprende dos rodillos como se ilustra en la figura 3, de diámetro de 100 mm, anchura de 100 mm, una superficie tramada pulida con Ra inferior a 0,1 micrómetros. La superficie de los rodillos 15 y 17 posee elementos 16 y 18, macho y hembra. La forma de estos elementos es apropiada para el montaje de uno dentro del otro, por presión, con el fin de calibrar la tira 10 en términos de anchura, durante su paso sobre los rodillos. De preferencia, la anchura de la tira es de 3 mm a varias decenas de mm y por ejemplo de 6 mm. Este dispositivo comprende un calentamiento eléctrico que proporciona una temperatura máxima a aproximadamente 260 °C, un cartucho calentador con colector de alimentación que gira y regulación con una sonda de termopar en la superficie, un rodamiento de autoalineación y un hueco
 - 50 que se puede ajustar de 0 a 2 mm mediante una tuerca y un tornillo, un accionamiento sincronizado de los

dos rodillos por medio de una cadena correa con muescas, un motorreductor con servomotor sin escobillas « brushless » que permite tener una velocidad de línea máxima de 30 m/minuto una sincronización eléctrica con el tren de impresión.

- un dispositivo de conformación 150 equipado:

- 5 - un dispositivo de calentamiento 110 idéntico al dispositivo de precalentamiento 105. La temperatura de este dispositivo está controlada para alcanzar la temperatura de fusión T_f de las fibras polímeros termoplásticos. El medio horno 11 comprende una ranura de paso 13 representada en la figura 7,
- un segundo dispositivo de calandrado 115;
- un tercer dispositivo de calandrado 116;
- 10 - éstos dispositivos de calandrado son idénticos al primer dispositivo de calandrado 106. Los detalles de la estructura de los rodillos se ilustran en el esquema de la figura 3.
- un dispositivo de enfriamiento 117: se presenta en forma la forma de una bandeja de 1 m e de acero inoxidable en la que se introduce la tira y se sumerge en agua fría, si fuera necesario (la tira se representa como líneas de puntos en el cruce de la bandeja). Está formado por un secador de aire comprimido y una
- 15 unidad de refrigeración de agua de aproximadamente 3 KW.
- un dispositivo 118 para el control del bobinado y de mantenimiento de la tira que impide las vibraciones y que realiza movimientos de arriba a abajo sobre una altura que corresponde a la anchura de las bobinas de enrollado 300.
- un dispositivo de enrollado 300: este dispositivo comprende varias bobinas planas en forma de tortas tales como 301, 302, de aproximadamente 600 mm de diámetro. Las tortas se superponen sobre un eje XX vertical a medida que se produce el llenado. Se prevé almacenar de 10 a 20 tortas con una capa intermedia entre ellas. El paso de una torta 301 a la siguiente 302 se realiza de forma manual. La sincronización con impresión de la tira se realiza mediante un panel de control. La tensión se controla mediante el contrapeso del patín.
- 20 - un tren de impresión 350 permite arrastrar la tira de forma continua. Comprende rodillos de elastómero y permite ejercer una presión fija mediante un gato neumático. Esta sincronizado de forma eléctrica con los
- 25 dispositivos de calandrado.

La línea de formación continua L está guiada por un puesto de control 400, de tipo ordenador con pantalla de visualización. Este puesto 400 está unido por red, por ejemplo, a los diferentes dispositivos con controles eléctricos de la línea: motores eléctricos, variado desde velocidad y reguladores de velocidad, de temperatura, motor del tren de impresión para permitir las diferentes organizaciones necesarias para el funcionamiento en modo continuo de la línea L. este puesto de control también permite registrar todos los parámetros para la gestión de los automatismos y la sincronización.

En el caso en el que las fibras de refuerzo 1 utilizadas tienen una capa de revestimiento (o de apresto), la capa de revestimiento se podrá retirar si fuera necesario, es decir, en caso de incompatibilidad con las fibras a fundir de polímero termoendurecible de acuerdo con la invención. La capa de revestimiento se retirará antes de la puesta en contacto de las dos series de fibras 1, 2. Para este fin, se puede prever que las fibras de las dos series lleguen mediante devanadores separados, de modo que la retirada del apresto se pueda realizar sobre las fibras de refuerzo antes de la puesta en contacto de las dos series de fibras o se puede prever que la retirada del apresto de las fibras de refuerzo se realicen en un horno, tal como el horno 105, antes de la puesta en contacto de las dos series de fibras en el horno 105.

Además, para obtener una fusión e impregnación mejorada, se podrá utilizar un dispositivo de calentamiento 110 de tipo láser en lugar de un horno de infrarrojos. En el caso de un calentamiento con láser con el dispositivo de láser está colocado de forma que el rayo láser alcance el eje longitudinal de las fibras (de la cinta), es decir, el eje de impresión. De ese modo, el calentamiento es directo y por lo tanto se concentra sobre las fibras.

45 Preferentemente, el dispositivo de calentamiento 110 es de tipo calentamiento mediante inducción o microondas.

De hecho, un dispositivo de calentamiento mediante inducción o microondas es particularmente adecuado cuando las fibras conductoras de la electricidad están presentes en el conjunto o cuando las cargas conductoras de la electricidad tales como NTC están presentes en el material preimpregnado. Ya que, en el caso de un calentamiento mediante inducción o por microondas, la conductividad eléctrica de estas últimas se usa y contribuye a la obtención de una cocción en el núcleo y una mejor homogeneidad del material fibroso. La conducción térmica de las fibras del conjunto o de las cargas NTC presentes en el material fibroso preimpregnado también contribuye, con este tipo de calentamiento, a una cocción en el núcleo que mejora la homogeneidad del material.

El calentamiento con microondas o mediante inducción, particularmente bien adaptado en presencia de cargas tales como nanotubos de carbono NTC en el material preimpregnado, permitió obtener una mejor dispersión / reparto de los NTC en el seno del material, conduciendo a una mejor homogeneidad de las propiedades fisicoquímicas, y, en consecuencia, mejores propiedades globales con respecto al producto final.

Los materiales fibrosos preimpregnados de una composición que contiene un polímero termoendurecible o una mezcla de polímeros termoendurecibles y una mezcla de NTC /endurecedor de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para la fabricación de piezas tridimensionales.

5 Para esto, los materiales se conforman y se calientan a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea T_g del polímero termoendurecible con el fin de activar la reacción del endurecedor, es decir, reticular el polímero para hacer que la composición se termoendurezca y dar a la pieza su forma final.

De forma práctica, para la fabricación de piezas tridimensionales se pueden utilizar varios métodos.

10 En un ejemplo, la conformación de los materiales fibrosos puede consistir en colocar los materiales fibrosos preimpregnados sobre una preforma, en filas escalonadas y de forma que se superpongan al menos en parte hasta la obtención del espesor deseado y calentar por medio de un láser que permita además ajustar la colocación de los materiales fibrosos con respecto a la preforma, siendo la preforma retirada a continuación.

En otro ejemplo, se utiliza el método de pultrusión. El material fibroso que se encuentra en forma de fibras unidireccionales o bandas de tejidos se coloca en un baño de resina(s) termoendurecible(s) que a continuación se pasa por un troquel calentado en el que se realizará la conformación y la reticulación (el endurecimiento).

15 De acuerdo con otros ejemplos, la conformación de los materiales preimpregnados se realiza mediante una de las siguientes técnicas conocidas:

- el calandrado,
- el laminado,
- la técnica de pultrusión,
- 20 - la inyección a baja presión (R.T.M) o incluso,
- la técnica de enrollado de filamentos,
- la infusión,
- la termocompresión,
- RIM o S-RIM.

25 Por lo tanto se pueden obtener piezas que tienen una estructura de 2 y 3 dimensiones como por ejemplo alas de avión, fuselaje de un avión, casco de un barco, partes laterales o aleros de un automóvil o incluso discos de frenos, gatos elevadores o volantes de dirección.

30 En la práctica, el calentamiento del material fibroso se puede realizar mediante un calentamiento con láser o una antorcha de plasma, con nitrógeno o un horno de infrarrojos o incluso con microondas o mediante inducción. De forma ventajosa, el calentamiento se realiza mediante inducción o con microondas.

35 De hecho, las propiedades de conductividad del material preimpregnado que contiene fibras conductoras y/o cargado de partículas conductoras tales como NTC son interesantes en asociación con un calentamiento mediante inducción o con microondas ya que, entonces, la conductividad eléctrica se usa y contribuye a la obtención de una acción en el núcleo y una mejor homogeneidad del material fibroso. La conducción térmica de las cargas tales como NTC presentes en el material fibroso preimpregnado también contribuye con este tipo de calentamiento a una cocción en el núcleo que mejora la homogeneidad del sustrato.

El calentamiento mediante inducción se obtiene, por ejemplo, por exposición del sustrato a un campo electromagnético alternativo por medio de una unidad de altas frecuencias de 650 KHz a 1 MHz.

40 El calentamiento con microondas se obtiene, por ejemplo, por exposición del sustrato a un campo electromagnético de hiperfrecuencia por medio de un generador de hiperfrecuencia de 2 a 3 GHz.

La T_g se puede medir mediante análisis mecánico dinámico por DMA a una frecuencia de 1 Hz y con un aumento de temperatura de 2 °C por minuto y con un tiempo de estabilización de 30 s para los 2 °C antes de la medida. La T_f se puede medir por DSC (calorimetría diferencial de barrido).

Parte experimental

45 El ejemplo 1 se presenta para la ilustración de la presente invención.

Ejemplo 1: Preparación de un compuesto termoendurecible de epoxi-amina de acuerdo con la invención.

En una 1ª etapa, se prepara una mezcla de endurecedor / NTC con endurecedor de poliamina de acuerdo con el siguiente modo de operación:

ES 2 632 761 T3

5 En la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS® MDK 46 (L/D = 11), equipada con un tornillo de extrusión y con un dispositivo de granulación, se introducen nanotubos de carbono Graphistrength® C100 de ARKEMA. El endurecedor de tipo mezcla de poliaminas (Aradur® 5052 de Hunstman) se inyecta en forma líquida a temperatura ambiente en la 2ª zona de la co-amasadora. Después del amasado, en la salida de la extrusora de recogida se obtiene una mezcla sólida a la salida del troquel, que contiene un 25 % de NTC y un 75 % de endurecedor. A continuación esta mezcla se utiliza como tal o después de dilución en el mismo endurecedor, en función de la tasa de NTC prevista, para la fabricación de un compuesto de epoxi-amina / fibras de vidrio, por infusión.

10 Varios minutos antes de la etapa de infusión, la mezcla líquida de endurecedor / NTC (NTC al 1 %) se introduce en la resina termoendurecible (Araldite LY 5052 de Huntsman) con una proporción de peso de 38 partes de endurecedor por 100 partes de resina. La mezcla se realiza por medio de una mezcladora de palas a temperatura ambiente y a una velocidad de 10 vueltas/min durante varios segundos.

15 La mezcla reactiva que tiene tres componentes (resina termoendurecible - endurecedor - NTC) se infunde a continuación en vacío en una red tridimensional de fibras de vidrio, formada por un apilamiento de 8 capas (tejidos) bidimensionales de fibras de vidrio. Después endurecer la resina obtenida después de 1 hora a temperatura ambiente, se obtiene un compuesto formado por un 50 % en volumen de fibras de vidrio y un 50 % en volumen de resina termodura cargada con NTC.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de un material fibroso que comprende un conjunto de una o varias fibras, formado por fibras de carbono o fibras de vidrio o fibras vegetales o fibras minerales o fibras celulósicas o fibras a base de polímero, utilizadas solas o en mezcla, impregnado con un polímero termoendurecible o una mezcla de polímeros termoendurecibles que contiene un endurecedor y nanocargas de origen carbónico tales como nanotubos de carbono (NTC), caracterizado porque se utiliza una mezcla que contiene nanocargas de origen carbónico y el endurecedor, para introducir dichas nanocargas en el material fibroso.
- 10 2. Método de fabricación de un material fibroso que comprende un conjunto de una o varias fibras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de nanocargas / endurecedor se presenta en forma de fluido, fibras, polvo o película.
- 15 3. Método de fabricación de un material fibroso que comprende un conjunto de una o varias fibras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de nanocargas / endurecedor se introduce directamente en el polímero termoendurecible o la mezcla de polímeros termoendurecibles que sirve para impregnar el material fibroso.
- 15 4. Método de fabricación de un material fibroso que comprende un conjunto de una o varias fibras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de nanocargas / endurecedor se introduce en el material fibroso antes de la impregnación, en forma de fibras incorporadas en el conjunto de fibras de dicho material o en forma de película depositada sobre el material o en forma de polvo depositado sobre dicho material.
- 20 5. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de nanocargas de origen carbónico / endurecedor comprende de forma ventajosa una tasa de nanocargas comprendida entre un 10 % y un 60 %, de preferencia entre un 20 % y un 50 % con respecto al peso total de la mezcla.
- 25 6. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las nanocargas de origen carbónico están formadas por nanotubos de carbono o nanofibras de carbono o negro de carbono o grafenos o grafito o una mezcla de los mismos.
- 30 7. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el endurecedor se elige entre aminas, derivados obtenidos por reacción de urea con una poliamina, anhídridos de ácido, ácidos orgánicos, fosfatos orgánicos, polioles, iniciadores radicalarios tales como peróxidos o hidroperóxidos.
- 35 8. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de nanocargas / endurecedor comprende uno o varios aditivos tales como un acelerador o un catalizador o incluso un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos.
- 40 9. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador se elige entre: ácidos benzoicos sustituidos tales como los ácidos salicílico, 5-cloro-benzoico o acetilsalicílico, ácidos sulfonados tales como ácido m-benceno-disulfónico y el acelerador se elige entre: aminas terciarias tales como dimetilaminoetil fenol (DMP), bencil dimetil anilina (BDMA), monoetil amina asociada al trifluoruro de boro (MEA-BF3), imidazoles tales como imidazol-2-etil-4-metilo, alcoholatos metálicos.
- 45 10. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero termoendurecible se elige entre: poliésteres insaturados, resinas epoxi, ésteres vinílicos, monómeros u oligómeros de acrilatos multifuncionales, resinas acrílicas acriladas, resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos y poliimidas, tales como resinas de bis-maleimidadas, aminoplastos (que resultan de la reacción de una amina tal como melamina con un aldehído tal como glioxal o formaldehído) y sus mezclas.
- 50 11. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la impregnación se realiza colocando el material fibroso en un baño de polímero(s) termoendurecible(s) fluido, en el que se introduce la mezcla de nanocargas / endurecedor.
- 50 12. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la impregnación se realiza colocando el material fibroso en lecho fluidizado con el polímero termoendurecible o la mezcla de polímeros termoendurecibles que se encuentra en el estado de polvo así como la mezcla de nanocargas / endurecedor.
- 50 13. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la impregnación se realiza extruyendo directamente un flujo de polímero termoendurecible que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor sobre el material fibroso que se presenta en forma de lámina o tira o trenza.

14. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla de nanocargas / endurecedor se introduce directamente en el material fibroso, siendo realizada la impregnación colocando el material fibroso en lecho fluidizado con el polímero termoendurecible o la mezcla de polímeros termoendurecibles que se encuentra en el estado de polvo o colocando el material fibroso en un baño de polímero(s) termoendurecible(s) fluido o mediante deposición de una película de polímero termoendurecible sobre el material fibroso, seguido de calandrado y de calentamiento.
15. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque consiste en i) utilizar al menos dos series de fibras diferentes, una primera serie de fibras continuas que forma las fibras de refuerzo de dicho material y una segunda serie de fibras de polímero termoendurecible que contiene la mezcla de nanocargas / endurecedor y que tienen una temperatura de fusión Tf; ii) colocar las dos series de fibras en contacto la una con la otra y a continuación iii) calentar el conjunto de las dos series de fibras hasta una temperatura al menos igual a la temperatura de fusión Tf de las fibras termoendurecibles y dejando enfriar el conjunto hasta temperatura ambiente, siendo la temperatura de fusión Tf inferior a la temperatura de reacción del endurecedor e inferior a la temperatura de fusión de las fibras de la primera serie.
16. Método de fabricación de un material fibroso de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque las fibras de refuerzo que constituyen la primera serie son fibras minerales o fibras orgánicas de polímero termoplástico o termoendurecible.
17. Utilización de materiales fibrosos preimpregnados obtenidos mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de piezas que tienen una estructura tridimensional, caracterizada porque comprende una etapa de conformación de los materiales fibrosos preimpregnados asociada a un calentamiento de estos materiales a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea Tg del polímero termoendurecible, con el fin de activar la reacción del endurecedor, es decir, reticular el polímero para hacer que la composición se termoendurezca y dar a la pieza su forma final.
18. Utilización de materiales fibrosos preimpregnados para la fabricación de piezas tridimensionales de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizada porque dicha conformación de los materiales fibrosos consiste en colocar los materiales fibrosos preimpregnados sobre una preforma, en filas escalonadas y de forma que se superpongan al menos en parte hasta la obtención del espesor deseado y calentar por medio de un láser que permita además ajustar la colocación de los materiales fibrosos con respecto a la preforma, siendo la preforma retirada a continuación.
19. Utilización de materiales fibrosos preimpregnados para la fabricación de piezas tridimensionales de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la conformación de los materiales preimpregnados se realiza mediante una de las siguientes técnicas conocidas:
- el calandrado,
 - el laminado,
 - la técnica de pultrusión,
 - la inyección a baja presión (R.T.M) o incluso,
 - la técnica de enrollado de filamentos,
 - la infusión,
 - la termocompresión,
 - el RIM o S-RIM.

