

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 375**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08J 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2004 PCT/US2004/043933**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2005 WO05075543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2004 E 04815923 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 1709109**

54 Título: **Precusores de preformas estabilizables y preformas estabilizadas para materiales compuestos y procesos para estabilizar y compactar preformas**

30 Prioridad:

**26.01.2004 GB 0401645**

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

**03.10.2017**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 DELAWARE AVENUE, SUITE 903  
WILMINGTON, DELAWARE 19801, US**

72 Inventor/es:

**LO FARO, CARMELO y  
ALDRIDGE, MATT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 635 375 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

Precursores de preformas estabilizables y preformas estabilizadas para materiales compuestos y procesos para estabilizar y compactar preformas

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a preformas y procesos para preparar preformas para la fabricación de material compuesto y, más particularmente, para estabilizar precursores de preformas, a preformas estabilizadas y a procesos para estabilizar y compactar preformas.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Los materiales compuestos se fabrican tradicionalmente utilizando prepregs fabricados de refuerzos de fibras o tejidos estructurales impregnados con una resina de matriz. Las láminas de prepreg se pueden cortar a medida para extenderlas y moldearlas y laminarlas en la construcción de un artículo compuesto dado. Las propiedades de los prepregs y la calidad de la parte resultante se pueden controlar para manipular propiedades de la parte resultante tales como tenacidad, resistencia y flexibilidad.

- 15 Más recientemente, se fabrican compuestos utilizando varios procesos de moldeo líquido que implican tecnologías de infusión de resina, cuyos ejemplos incluyen Moldeo por Transferencia de Resina (RTM), Infusión de Resina Líquida (LRI), Moldeo por Transferencia de Resina Asistida por Vacío (VARTM), Infusión de Resina con Utillaje Flexible (RIFT), Infusión de Resina Asistida con Vacío (VARI), Infusión de Película de Resina (RFI), Infusión de Resina a Presión Atmosférica Controlada (CAPRI), VAP (Proceso Asistido con Vacío) e Inyección de Línea Individual (SLI), en los que se disponen fibras secas en un molde como una preforma y entonces se inyectan o infunden directamente in-situ con resinas de matriz. Cuando la preforma, que consta de una o más capas o pliegues de material de fibras orientadas secas, que están montadas en una pila, se coloca en el molde, las capas o pliegues son retenidos típicamente en posición "estabilizados" y compactados ("debulk") por costura, grapado o adhesión utilizando aglutinantes para mantener la alineación y estabilizar el tejido para prevenir el deshilachado y la separación del material de fibras orientadas secas durante el almacenamiento, transporte y manipulación y cuando está colocado en el molde. La pila se corta fuera de la costura o grapado hasta una forma deseada y la preforma se coloca entonces en un molde y se inyecta resina para impregnar el tejido y se endurece entonces por procedimientos ordinarios y aceptados para proporcionar el artículo compuesto acabado.

- 20 Los métodos de costura y grapado para estabilización de preformas, sin embargo, están limitados típicamente, ya que la preforma no puede ser configurada para conformarse a un contorno de parte compleja sin perturbar la costura o grapado. Las puntadas son típicamente de polímeros que permanecen in situ hasta temperaturas que se pueden elevar hasta 230°C y no son solubles en la resina, de manera que la costura permanece intacta incluso después del endurecimiento. Estos métodos son también bastante laboriosos, incrementando el coste para producir la parte formada. Además, las costuras o grapas tienden a formar bolsas o poros dentro de la parte, que previenen la infiltración de resina, reducen las propiedades de las partes, particularmente la resistencia. Además, la costura normalmente requiere perforar la fibra con una aguja, que tiene el resultado de reducir las propiedades de la parte, particularmente la resistencia en plano. Las propiedades de temperatura elevada de la parte se pueden reducir cuando la puntada de fibra absorbe humedad. La diferencia en CTE entre la hebra de la costura y la resina y la humedad escasa de la hebra insoluble pueden causar también micro grietas.

- 25 Otro método de estabilizar preformas implica aplicar un adhesivo fundido en caliente sobre las capas para retenerlas juntas, como se muestra, por ejemplo en la patente U.S. N° 5.217.766 a Flanco et al. Normalmente, en este tipo de proceso, el tejido seco se reviste en áreas limitadas con una capa fina de polímero termoplástico licuado o alternativamente, se coloca un polímero termoplástico fibroso entre las capas y se aplica calor alto para fundir el adhesivo, puesto que no se disolverá. La preforma es perfilada entonces para conformarse a la forma compleja por fusión o congelación del polímero por la aplicación selectiva y retirada de un hierro caliente. Éste es, naturalmente, un proceso muy intensivo de mano de obra y, por lo tanto, bastante costoso. Además, el polímero termoplástico utilizado como el adhesivo no humedece suficientemente las fibras para retener las capas adyacentes juntas para mantener una forma después de la formación. Por lo tanto, si la preforma es manipulada, tal como durante la carga en el molde, es posible que las capas se desvien. Además, como con las costuras y grapas, puesto que el adhesivo no es compatible con sistemas de resina utilizados típicamente para producir partes a través de procesos de infusión de resina, el adhesivo termoplástico forma bolsas dentro de la parte que previenen la infiltración de resina, reduciendo propiedades de calidad de la parte.

- 30 Se conoce también que las resinas aglutinantes termoestables o termoplásticas son efectivas como ayuda en la producción de la preforma. El aglutinante retiene las fibras en posición durante la inyección o infusión de la resina de matriz, que pueden tener viscosidad relativamente alta que requiere inyección presurizada, que puede resultar en desplazamiento local o en una preforma no estabilizada.

60

Los sistemas aglutinantes disponibles en el comercio incluyen o bien sistemas basados en epóxido termoestable solos o en combinación con un componente de resina termoplástica de poliéster. Sistemas disponibles más recientemente en el mercado se basan en un epóxido termoestable con un componente de resina termoplástica de polietersulfona, o una bismaleimida termoestable con un componente de resina termoplástica de polieterimida.

5 Los aglutinantes disponibles en el comercio se aplica por técnica pulverización, como una película o como un sistema aglutinante en polvo. Se aplican o bien a fibra so a láminas de tejido antes o durante el montaje de la forma de fibras, o se aplican a la forma de fibras. El aglutinante es el sistema de matriz de resina correspondiente que incluye un agente o catalizador de endurecimiento que ha sido avanzado (es decir, parcialmente endurecido) para formar un polvo sólido y que se puede impregnar y penetrar parcialmente las hileras de fibras. Los sistemas que incluyen una cantidad de catalizador de endurecimiento o una resina altamente reactiva sufren de un número de problemas intrínsecos. El sistema aglutinante avanzado introduce un número de problemas de almacenamiento, por lo que la composición parcialmente endurecida no es ya flexible, y está sujeta a desarrollo de tensiones durante el almacenamiento que pueden resultar en despegue de la preforma. Por lo tanto, estos productos sólo se pueden usar típicamente durante un periodo muy corto después de la producción. Los sistemas disponibles en el comercio requieren, además, el calentamiento de la preforma para fundir el polvo de resina aglutinante y obtener propiedades de adhesión que sirven para producir la preforma.

20 Las patentes U.S. N° 4.992.228 y 5.080.857 describen sistemas alternativos basados, respectivamente, en resina termoplástica en ausencia de reticulante y en resina termoestable en ausencia de catalizador. En cada caso, se utiliza calor para adherir y producir la preforma de fibras, para evitar la formación de bolsas de aglutinante que inhiben la permeación de la resina de la matriz y reducen la resistencia, la temperatura de transición vítrea y otras propiedades del artículo acabado. A pesar de todo, estos sistemas adolecen en propiedades de flujo pobre y deformación, control de flujo pobre y resistencia a la deformación, compatibilidad pobre con resina de la matriz, tenacidad baja y similares.

30 Existen también varios ejemplos de tejidos conocidos que mejoran el flujo, en los que no se utilizan fibras estructurales, por ejemplo nylon o poliéster. Sin embargo, todas estas tecnologías se basan en fibras insolubles que permanecen en el material compuesto después del endurecimiento, teniendo, por lo tanto, un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas y térmicas del material compuesto.

35 Además, los sistemas aglutinantes comerciales actualmente en el mercado para estabilizar preformas sólo ofrecen el potencial de actuar como una ayuda de procesamiento. Es decir, que lo peor es que afectan negativamente, y lo mejor es que no afectan a las propiedades del compuesto acabado. Se ven efectos negativos típicamente en que estos aglutinantes conocidos incluyen porosidad y puntos secos en la preforma que conduce a una reducción de las propiedades físicas, particularmente propiedades húmedas calientes e inestabilidad térmica de la preforma a temperaturas de procesamiento. La patente U.S. 5.432.010 a Ko, et al. describe tal sistema aglutinante que se dice, sin embargo, que evita la reducción de las propiedades mecánicas utilizando resina aglutinante en polvo, que se supone que es compatible con el sistema de resina de la matriz de la preforma. No obstante, puesto que esta resina aglutinante es un polvo, tiene el inconveniente de ser extremadamente difícil de manipular y de asegurar la distribución uniforme de la resina aglutinante sobre o entre capas de tejido.

45 Por lo tanto, existe una necesidad de precursores de preformas estabilizables, preformas estabilizadas y métodos para estabilizar y compactar preformas que mejoran las propiedades de procesamiento, tales como permeabilidad de prepreg a la resina, estabilidad, resistencia al deshilachado, desenredado, etc. y las propiedades del compuesto resultante, tales como tenacidad y Humo de Fuego y Toxicidad (FST), incrementando de esta manera la resistencia a la compresión después de valores de impacto (CSAI).

50 Las necesidades mencionadas anteriormente han sido satisfechas hasta ahora por técnicas separadas, que no han sido combinadas en una tecnología o producto integral.

**Sumario de la invención**

55 La presente invención soluciona los problemas mencionados anteriormente y otros proporcionando precursores de preformas estabilizables y preformas estabilizadas que comprenden estabilizar fibras, tales como fibras termoplásticas que se pueden integrar, por ejemplo tejidas, en un refuerzo de sustrato fibroso junto con las fibras estructurales, estabilizando de esta manera cualquier preforma resultante e incrementando adicionalmente la permeabilidad del refuerzo de la resina de infusión. Puesto que las fibras de estabilización de la presente invención están adaptadas para disolverse completamente en la matriz de resina líquida, se evita la reducción de propiedades mecánicas y en su lugar se mejoran particularmente propiedades mecánica tales como tenacidad, Humo de Fuego y Toxicidad y resistencia al impacto.

Las fibras difieren de partículas, ya que no se eliminan por lavado por la resina infundida.

La presente invención proporciona también preformas y precursores de preformas que se pueden formar en una

forma deseada antes del endurecimiento, ofreciendo al mismo tiempo mejoras en la calidad del borde de la preforma características de manipulación y mantenimiento de la alineación y orientación del refuerzo de fibras.

5 Adicionalmente, utilizando la presente invención durante las etapas de compresión y calentamiento de fabricación de la parte compuesta, se comprimen sustancialmente las capas para consolidar parcialmente las capas. Compactación significa que las capas están suficientemente comprimidas para consolidar las capas hasta el espesor requerido para facilitar la carta en el molde. Por ejemplo cuando se apilan un número de capas de fibras, pueden ocupar un volumen de aproximadamente 150-200 por ciento del espesor final de la parte endurecida. Por lo tanto, es difícil colocar tal preforma "voluminosa" en un molde de forma neta y cerrar el molde sin perturbar la orientación de las fibras. Después de la compactación, se consiguen valores entre 100 y 150 por ciento del espesor final de la parte endurecida. La utilización del presente proceso de compresión y rigidez de las preformas antes del moldeo actúa para compactar la preforma.

15 Como otra ventaja de la presente invención, las fibras estructurales o de refuerzo de los precursores de preformas estabilizables y preformas estabilizadas de la presente invención representan permeabilidad mejorada a la resina de la matriz, ya que las fibras de estabilización actúan como canales para la resina.

### Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 es un dibujo esquemático de una tela tejida de matriz de refuerzo de fibra de carbono que tiene co-tejidos de fibras disolubles en las direcciones de urdimbre y de trama.

La figura 2 es una fotografía de una estructura de tejido que tiene una fibras estabilizable en ella de acuerdo con la presente invención.

25 Las figuras 3a-d son fotografías que muestran la resistencia a la tracción de un tejido ensayado en una Máquina de Ensayo de Tracción Zwick.

Las figuras 4a y 4b muestran una preforma en forma de "L" fabricada utilizando el método de la presente invención.

30 La figura 5 es un dibujo de "libro" aplanado de precursores de preformas estabilizables.

La figura 6 muestra 3 "libros" cortados de una pila de precursor de preforma estabilizable de acuerdo con la presente invención.

35 Las figuras 7a y b muestran las preformas que resultan cuando los libros en la figura 6 están contruidos utilizando una herramienta de formación.

### Descripción detallada de la invención

40 En una forma de realización, la presente invención se refiere a un precursor de preforma estabilizable para la fabricación de materiales compuestos. El precursor de preforma de acuerdo con la presente invención comprende al menos una capa o pliegue de un tejido estructural compuesto de fibras de refuerzo, en el que al menos una de las capas o pliegues de tejido estructural tiene allí una o más fibra(s) de estabilización. La fibra de estabilización se disuelve a una temperatura de disolución en una resina para infusión dentro del tejido estructural para fabricar el compuesto. La fibra de estabilización estabiliza el precursor de preforma estabilizable cuando el precursor de preforma estabilizable es sometido a una temperatura elevada. El precursor de preforma estabilizable puede comprender más de una capa o pliegue de tejido estructural y puede tener una o más fibra(s) de estabilización integradas allí.

50 Para fines de la presente invención, el término estabilizado se utiliza para significar 1) la estabilización de una hoja, lámina o pliegue individual, u hojas, capas o pliegues múltiples de tejido estructural o de refuerzo, para que se pueda mover, cortar, transportar, infundir con resina, o manipular de una manera típica sin deshilachado, unitejido, separación, flexión, formación de arrugas o distorsión de otra manera de la integridad del tejido estructural o de refuerzo, 2) la estabilización y unión conjunta de capas múltiples de tejidos de refuerzo o estructurales para cortar, moldear o configurar, mediante colocación en un molde o de otra manera, de tal forma que la preforma resultante no se distorsionará al moverla, transportarla o manipularla de cualquier manera y de modo que las fibras que forman los tejidos de refuerzo o estructurales permanecen intactos durante la infusión de resina, y 3) fijación de una preforma en una forma deseada.

60 Para la finalidad de esta invención, los términos de inyectar e infundir así como inyección e infusión se utilizarán de forma intercambiable aquí y están destinados para tener el mismo significado - por cuyo método se introduce resina en un sustrato de fibras o tejido estructuras de fibras para la fabricación de la parte compuesta.

En una forma de realización preferida, el precursor de preforma estabilizable tiene al menos cada otra capa de tejido estructural que tiene integradas allí una o más fibra(s) de estabilización. Con preferencia, dentro de cada una de las capas de tejido estructural, la relación entre las fibras de estabilización y las fibras de refuerzo es desde aproximadamente 1:99 hasta aproximadamente 70:30, y más preferido desde aproximadamente 10:90 hasta aproximadamente 30:70.

En el precursor de preforma estabilizable de acuerdo con la presente invención, el tejido estructural puede ser de cualquier tipo de tejido o estructura textil conocidos en la técnica para la fabricación de materiales compuestos fabricados para reforzar tejidos estructurales y resinas líquidas infundidas. Ejemplos de tipos de tejidos o configuraciones adecuados incluyen, pero no están limitados a todas las telas tejidas, cuyos ejemplos incluyen, pero no están limitados a tejidos polares, tejidos espirales y unitejidos; todos los tejidos multiaxiales, cuyos ejemplos incluyen, pero no están limitados a tejidos tricotados multiurdimbre, tejidos no rizados (NCF) y tejidos multidireccionales; tejidos tricotados, tejidos trenzados; tejidos de emplazamiento selectivo de las fibras, tales como por ejemplo sólo emplazamiento de fibras y tejidos bordados, todas las telas no tejidas, cuyos ejemplos incluyen, pero no están limitados a teja de estera, fieltros, velos y esteras de hebras cortadas y telas que están compuestas de combinaciones de ellos. Las fibras que forman el tejido estructural de refuerzo pueden ser de cualquier tipo de fibra conocida en la técnica de compuestos, cuyos ejemplos incluyen, pero no están limitados hebras hiladas, hebras extruídas, hebras fundidas, fibras continuas, fibras aleatorias, fibras discontinuas, fibras cortadas, patillas, filamentos, lazos, cintas, velos, vellones, fibras huecas y combinaciones de ellas. Materiales adecuados, a partir de los cuales se pueden fabricar las fibra incluyen, pero no están limitados a los seleccionados del grupo que consta de carbono, aramida, cuarzo, boro, vidrio, polietileno, polibenzazol, pol(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol), polibenzotiazol alúmina, zirconia, carburo de silicio, y combinaciones de ellos.

En el precursor de preforma estabilizable de acuerdo con la presente invención, la fibra de estabilización, lo mismo que las fibras de refuerzo, pueden ser de cualquier tipo de material fibroso, cuyos ejemplos incluyen, pero no están limitados a hilos o monofilamentos de hebras hiladas, hebras extruídas, hebras fundidas, fibras continuas, fibras aleatorias, fibras discontinuas, fibras cortadas, patillas, filamentos, lazos, cintas, fibras huecas, velos, vellones y combinaciones de ellos. Para los fines de la presente invención, una fibra de estabilización se refiere a ambos hilos formados de monofilamentos múltiples, y monofilamentos individuales o múltiples. Preferentemente, la fibra de estabilización (o hilo) comprende fibras, cada una de las cuales tiene un diámetro inferior o igual a aproximadamente 100 micras. La fibra de estabilización se puede integrar o insertar en el tejido estructural por cualquier técnica conocida, cuyos ejemplos preferidos incluyen, pero no están limitados a técnicas seleccionadas del grupo de consta de costura, trenzado, tricotado de urdimbre, rizado, trenzado, punzonado, unitejido, entorchado, desenrollado, entretejido, entremezclado, alineado, torsión, devanado, anudamiento, roscado, formación de estera, co-tejido, hilado por adhesión, pulverización, laminación, adhesión térmica de velo, costura de velo, y combinaciones de ellos. En particular, con preferencia, las fibras se co-tejen en urdimbre y trama al lado de las fibras de carbono, como se muestra en la figura 1.

La fibra de estabilización puede comprender cualquier polímero que tiene la capacidad de disolverse al menos parcial y con preferencia totalmente (en oposición a fundirse) en una resina para infusión en la preforma para fabricar el compuesto. Tal disolución debería ocurrir a una temperatura de disolución por debajo de la temperatura de endurecimiento para la resina. Con preferencia, la fibra de estabilización en la presente invención se selecciona de grupo que consta de caucho, polímeros elastoméricos, polímeros termoplásticos y combinaciones de ellos. Con preferencia, el polímero es un polímero termoplástico y más preferido es un polímero termoplástico amorfo o un polímero cristalino que tiene un punto de fusión relativamente bajo.

Más preferentemente, la fibra de estabilización comprende un polímero termoplástico que tiene con preferencia un peso molecular numérico desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 60.000, más preferentemente (Mn) en el rango desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 20.000. Ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados incluyen, pero no están limitados a miembros del grupo que consta de derivados de celulosa, poliéster, poliamida, poliimida, policarbonato, poliuretano, poli(metil metacrilato), poliestireno, poliaromáticos; poliesteramida, poliamidaimida, polieterimida, poliaramida, poliarylato, poliacrilato, poli(éster) carbonato, poli(metil metacrilato / butil acrilato), polietersulfona, polieteretersulfona, polietersulfona-etercetona, y copolímeros y combinaciones de ellos.

Un poliaromático particularmente preferido para uso como la fibra de estabilización en la preforma de la presente invención es una sulfona poliaromática compuesta de unidades de repetición enlazadas con éter o unidades de repetición enlazadas con tioetér, siendo seleccionadas las unidades del grupo que consta de:



y



donde A=CO o SO<sub>2</sub>, Ph es fenileno, n = 1 a 2 y puede ser fraccional, a = 1 a 4 y puede ser fraccional, con la salvedad de que cuando a excede de 1, los fenilenos están enlazados linealmente a través de un enlace químico

individual o un grupo divalente distinto de -CO- o -SO<sub>2</sub>- o se fusionan juntos directamente o a través de una amida cíclica, imida, o una fracción cíclica seleccionada del grupo que consta de un grupo de ácido alquilo, un (hetero) aromático, una cetona cíclica, una amida cíclica, una imida, una imida cíclica o combinaciones de ellos. Con preferencia, la sulfona poliaromática comprende polietersulfona (PES) y más preferentemente, una combinación de unidades de repetición enlazadas con polietersulfona-etercetona y polieteretersulfona (PES:PEES), en la que el grupo fenileno es meta- o para-, donde los fenilenos están enlazados linealmente a través de un enlace químico individual o un grupo divalente distinto de sulfona, o se funden juntos. Las proporciones relativas preferidas de las unidades de repetición de la poliarilsulfona en las PEES:PES se pueden expresar en términos de contenido de SO<sub>2</sub> porcentual en peso definido como 100 veces (peso de SO<sub>2</sub>) / (peso de la unidad media de repetición). El contenido preferido de SO<sub>2</sub> es al menos aproximadamente 35, más preferido al menos aproximadamente 30 y más preferido al menos aproximadamente 22 %. Cuando a = 1, esto corresponde a una relación PES/PEES de al menos 20:80, con preferencia en el rango de 25:75 a 75:25 y más preferido de 35:65 a 65:35.

Alternativamente, cuando el polímero termoplástico para uso como la fibra de estabilización es poliuretano, es más preferido un poliuretano termoplástico y cuando la fibra de estabilización es poliacrilato, el poliacrilato es al menos 85 % en peso acrilonitrilo. Cuando el polímero termoplástico es una poliamida, es preferido un material de nylon o más preferido un nylon amorfo.

En el presente precursor de preforma estabilizable, la resina para infusión en la proforma resultante para fabricar la parte compuesta puede ser cualquier resina adecuada conocida para uso en la técnica que es con preferencia un líquido o una pasta a temperatura ambiente y se selecciona con preferencia en combinación con la selección de material para uso como fibra de estabilización, para disolver completamente la fibra de estabilización cuando se eleva hasta una temperatura que es inferior o igual a la temperatura de endurecimiento para la resina. Las resinas termoestables son particularmente preferidas. Ejemplos de resinas termoestables adecuadas para la invención incluyen, pero no están limitadas a miembros de grupo que consta de resina epóxido, resina de polimerización por adición, resina de bis-maleimida, resina de condensado de formaldehído, resina de formaldehído-fenol, resina de cianato, resina de isocianato, resina fenólica y combinaciones de ellas.

Con preferencia, la resina es una resina epóxido y se puede seleccionar de cualquier resina epóxido conocida adecuada para ser infundida en tejido estructural de refuerzo para fabricación de materiales compuestos. Métodos y procedimientos para fabricar tales resinas son bien conocidos en la técnica. Resinas epóxido adecuadas incluyen, pero no están limitadas a resinas seleccionadas del grupo que consta de N,N,N',N'-tetraglicidilo diamino difenilmetano, N,N,N',N'-tetraglicidilo-bis(4-aminofenil)-1,4-diiso-propilbenceno, N,N,N',N'-tetraglicidilo-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno, triglicidil éteres de p-aminofenol, 2,2-bis(4,4'-dihidroxi fenil) propano, resinas Novolak, resinas glicidil éteres de fenol Novolak, diglicidil 1,2-ftalato, diglicidil derivado de dihidroxi difenil metano, diglicidil éter de bisfenol A y diglicidil éter de bisfenol F y combinaciones de ellos.

El precursor de preforma estabilizable de acuerdo con la presente invención en una forma de realización preferida comprende una fibra de estabilización que es un termoplástico poliaromático y una resina que es una resina epóxido.

En otra forma de realización, la presente invención comprende una preforma estabilizada. La preforma estabilizada de acuerdo con la presente invención comprende un precursor de preforma estabilizable de acuerdo con la presente invención, que comprende todos los rasgos y características, que ha sido sometido a una temperatura de estabilización que es con preferencia adecuada para ablandar la fibra de estabilización es más preferida desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 250°C durante un periodo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 100 minutos.

La preforma estabilizada de acuerdo con la presente invención puede comprender típicamente más de una capa de tejido estructural. Las capas o pliegues de tejido estructural han sido apiladas, cortadas y configuradas antes de ser sometidas a una temperatura de estabilización desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 250°C durante un periodo de tiempo desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 100 minutos.

La presente invención comprende, además, un proceso para estabilizar un precursor de preforma compuesto de fibras de refuerzo para la fabricación de material compuesto. El proceso en su aspecto más amplio comprende las etapas de proporcionar al menos una capa de un tejido estructural compuesto de fibras de refuerzo, integrando en al menos una capa de tejido estructural al menos una fibra de estabilización que se disuelve en una resina para infusión en el tejido estructural para fabricar el compuesto, y aplicar calor al tejido estructural que tiene integrada allí la fibra de estabilización durante un periodo desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 100 minutos.

En el presente proceso, el calor se puede aplicar de cualquier manera y desde cualquier fuente, incluyendo ejemplos preferidos, pero no estando limitados a fuentes de calor seleccionadas de infrarrojos, microondas, convección, inducción, ultrasonido, radiante y combinaciones de ellos. El calor debería aplicarse preferentemente en una cantidad que es suficiente para ablandar la fibra de estabilización preferentemente a una temperatura de estabilización desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 250. Más preferido el calor de aplica a una

temperatura desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 210°C durante un tiempo desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 200 minutos y más preferido a una temperatura desde aproximadamente 125° hasta aproximadamente 185°C durante un tiempo desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 100 minutos. La etapa de aplicar calor se puede realizar en un vacío desde aproximadamente 500 mbares hasta aproximadamente 999 aproximadamente o bajo presión utilizando una prensa, rodillos de intersticio y similares.

Opcionalmente, en el presente proceso para estabilizar una preforma, se pueden prever más de una capa de tejido estructural. El proceso puede comprender entonces, además, las etapas de apilar y cortar capas o pliegues del tejido estructural después de la etapa de integrar la fibra de estabilización en el tejido estructural y antes de la etapa de aplicar calor. El presente proceso puede comprender, además, la etapa de configurar las capas de tejido estructural después de que las capas han sido apiladas y cortadas y antes de la etapa de aplicar calor.

En el presente proceso, la etapa de integrar la fibra de estabilización en el tejido estructuras se puede realizar utilizando cualquier método conocido para integrar e incorporar una fibra en un tejido estructural, cuyos ejemplos preferidos incluyen un método seleccionado de costura, tricotado, rizado, trenzado, punzonado, unitejido, entorchado, desenrollado, entretejido, entremezclado, alineado, torsión, devanado, anudamiento, roscado, formación de estera, co-tejido, hilado por adhesión, pulverización, laminación, adhesión térmica de velo, costura de velo, y combinaciones de ellos.

La presente invención comprende también un proceso para compactar un precursor de preforma compuesto de fibras de refuerzo para la fabricación de material compuesto. El proceso comprende las etapas de proporcionar más de una capa de un tejido estructural compuesto de fibras de refuerzo, integrar al menos una fibra soluble que se disuelve en una resina para infusión en el tejido estructural, apilar las capas de tejido estructura que tienen al menos una fibra soluble integrada allí en una pila que tiene un espesor  $a$ , aplicar calor a las capas apiladas de tejido estructural durante un periodo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 100 minutos para reducir el espesor de la pila hasta un valor menor que  $a$ . El calor se aplica utilizando cualquier fuente de calor conocida y se selecciona con preferencia de infrarrojos, microondas, convección, inducción, ultrasonido, radiante y combinaciones de ellos. El calor se aplica con preferencia a una temperatura desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 250°C, más preferido a una temperatura desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 250°C durante un tiempo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 200 minutos y más preferido a una temperatura desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 180°C durante un periodo desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 100 minutos. La etapa de aplicar calor se realiza con preferencia bajo un vacío desde aproximadamente 50 mbares hasta aproximadamente 999 mbares o bajo presión aplicada utilizando una prensa, rodillos de intersticio y similares.

El proceso de compactación de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, la etapa de cortar la pila de tejido estructural que tiene la fibra soluble integrada allí, antes de realizar la etapa de aplicar calor. El proceso puede comprender, además, la etapa de configurar la pila de tejido estructural después de la etapa de cortar y antes de la etapa de aplicar calor. La etapa de integrar o insertar la fibra soluble en el tejido estructural se puede realizar por cualquier método conocido, cuyos métodos preferidos incluyen, pero no están limitados a los seleccionados de costura, tricotado, trenzado, rizado, punzonado, unitejido, entorchado, desenrollado, entretejido, entremezclado, alineado, torsión, devanado, anudamiento, roscado, formación de estera, co-tejido, hilado por adhesión, pulverización, laminación, adhesión térmica de velo y costura de velo.

Los siguientes ejemplos no limitativos son ilustrativos de la presente invención y no deben interpretarse para limitar el alcance de la misma de ninguna manera.

#### EJEMPLO 1

Se fabricó un tejido híbrido HTA 6K/ST54 5HS 370 gsm, basado en fibras de carbono HTA 6K (Tenax Corp. Mishima, Japón) y fibras termoplásticas ST54 (Cytec Engineered Materials, Tempe, AZ), estilo de tejeduría 5HS, 370 gsm de peso por área y 1270 mm de anchura en Cytec Engineered Materials, Greenville, Texas utilizando un telar de pinzas Dornier. El tejido contiene fibras HTA 6k (400 tex) en las direcciones de la urdimbre y la trama, y fibras termoplásticas ST54 (54 tex) en las direcciones de la urdimbre y la trama. Para cada extremo de carbono, se inserta un extremo de termoplástico en una cantidad que es 15 % en peso de fibras de carbono para producir un tejido híbrido como se muestra en la figura 2.

#### EJEMPLO 2

Dos cuadrados de tamaño 400 x 400 se cortan del tejido híbrido fabricado en el Ejemplo 1 y de un tejido de carbono estándar HTA 6k 5HS 370 gsm basado en fibras de carbono HTA 6K (Tenax Corp. Mishima, Japón), estilo de tejeduría 5HS, 370 gsm peso por área 1270 mm de anchura.

Tejido	Descripción de la muestra	Detalles
1	HTA 6k 5HS 370 gms	Tejido de carbono estándar
2	HTA 6K/ST54 5HS 370 gsm	Tejido híbrido con 1:1 54 tex hilo termoplástico: 400 tex distribución de carbono en urdimbre y trama

5 Las muestras se colocaron en un horno y se sometieron a las siguientes condiciones:

Muestra	Tejido	Vacío	Temperatura (°C)	Tiempo a temperatura (min)
A	1	No	180	10
B	1	Sí	180	10
C	2	No	180	10
D	2	Sí	180	10

El vacío es alrededor de 980 mbares.

10 Siguiendo este procedimiento, la resistencia del tejido en direcciones +/- 45 se mide utilizando una máquina de Ensayo a la Tracción Zwick, como se muestra en las figuras 3a-3d y los resultados se presentan en la Tabla siguiente.

Muestra	Carga (N)
A	<0,1
B	<0,1
C	1,8
D	2,5

### EJEMPLO 3

15 Se produjeron dos paneles preformados utilizando una muestra de 400 x 400 mm cortada de un tejido HTA 6K/ST54 5HS 370 gsm obtenido en el Ejemplo 1. Un panel se calienta a 160°C durante 10 minutos, el otro se calienta a 180°C durante 10 minutos, ambos bajo una bolsa de vacío, donde el vacío es 900 mbares.

20 Se utiliza un ensayo de adhesión establecido para realizar un ensayo de pelado del tipo Modo I en 5 cupones de preformas de 4 pliegues tomados de ambos paneles de preformas, de 25 mm de anchura. Los resultados se presentan en la tabla siguiente.

Fuerza adhesiva media (N)

	Condiciones de preformación	
	10 mins @ 160°C	10 mins. @ 180°C
Ensayo 1	1,45	3,38
Ensayo 2	1,39	3,85
Ensayo 3	1,58	3,64
Ensayo 4	1,42	3,22
Ensayo 5	1,56	3,25

### EJEMPLO 4

30 El tejido híbrido HTA 6K/ST54 5HS 370 gsm del Ejemplo 1 se corta en 12 capas rectangulares de tamaño 210 x 150 mm. Las capas se apilan juntas en un tendido casi-isotrópico [-45,0, 45,90]<sub>3</sub>.

Para formar una preforma, se tiende la pila de 12 pliegues sobre una herramienta en forma de L, embolsada a vacío, calentada a 180°C y dejada a esa temperatura durante 20 minutos.

35 Después del desembolsado, los pliegues se mantienen en forma de L y no se observa ninguna recuperación elástica significativa.

Las figuras 4a y 4b muestran la preforma L fabricada utilizando el método descrito.



**EJEMPLO 5**

Se produce una preforma compleja partiendo de los dibujos de "libro" aplanado como se muestra en la figura 5.

5 Los 3 "libros" compuestos de 4 pliegues con un tendido casi-isotrópico [-45,0, 45,90] se cortan de una pila plana de tejido HTA 6K/ST54 5HS 370 gsm como se muestra en la figura 6

10 Los libros se construyen utilizando una herramienta de formación. La herramienta se calienta a 180°C y se deja a esa temperatura durante 20 minutos. Se observa que la preforma resultante, como se muestra en las figuras 7a y 7b, tiene rigidez y estabilidad excelentes y virtualmente no tiene ningún efecto de recuperación elástica.

**EJEMPLO 6**

15 Se fabrican dos preformas utilizando un tejido estándar y un tejido que contiene fibras de estabilización sólo en la dirección de la urdimbre. Las preformas se realizan de 6 capas y se mide la fracción de volumen de fibras de carbono conseguida para que sea aproximadamente 59 %. La permeabilidad del refuerzo se mide utilizando un permeámetro, que consta de un bote de presión y un molde, en el que están incrustados sensores.

20 La mitad superior del molde, con sensores, se sujeta sobre la mitad inferior del molde con una presión de sujeción de 6 bares. La presión de inyección se eleva hasta 0,4 MPa y se mantiene constante durante el ensayo. Los valores de permeabilidad se muestra en la Tabla siguiente:

Sistema	K1*10-12 (m <sup>2</sup> )	K2*10-12 (m <sup>2</sup> )	K2/K1*10-12 (m <sup>2</sup> )
HTA 6k 5H 370	7,3	4,8	0,61
HTA 6K/ST54 5HS 370	16,2	10,4	0,65

25 Los resultados muestran que la permeabilidad del tejido que contiene fibras de estabilización es más alta que la permeabilidad del tejido estándar.

**EJEMPLO 7**

30 Se fabrica una preforma calentando 6 pliegues de HTA 6K/ST54 5HS 370 obtenidos en el Ejemplo1 a 170°C durante 10 minutos en vacío. Se realiza un ensayo de inyección utilizando equipo de inyección Plastech TT con herramienta de partir superior de vidrio de alta temperatura Plastech. Los parámetros de inyección son como se establece para tejido híbrido no-preformado para permitir la comparación directa. La facilidad de procesamiento es similar a la del tejido híbrido no pre-formado en términos de tasa de relleno. Todos los parámetros de inyección se muestran en la figura 8.

35 La microscopía óptica del laminado muestra una matriz homogénea sin evidencia de porosidad interna o cavitación de la superficie. Los datos mecánicos se generan como se detalla en la tabla que sigue inmediatamente a continuación, y no muestra ninguna pérdida en el rendimiento comparado con lo visto utilizando laminados no preformados.

Propiedad (unidad)	Método de ensayo	Orientación	Condición	No-preformado	Preformado
ILSS (MPa)	EN 2563	Urdimbre	Seco/RT	65,2	64,5
ILSS (MPa)	EN 2563	Urdimbre	Hervido/12 0C	37,6	40,3
Comp st (MPa)	EN 2850 B	Urdimbre	Seco/RT	680	759
Comp st (MPa)	EN 2850 B	Urdimbre	Hervido/12 0C	507	471
Tg (C)	DMA	Trama	Seco	199	213
Tg (C)	DMA	Trama	Hervido	146	167
Absorción de agua (%)	Interno	n/a	Hervido 48 horas	0,8	0,8

Nota: Resistencia a la compresión normalizada a la fracción de volumen de fibra de 0,55.

45 Los datos muestran que el método de estabilización no causa ninguna reducción significativa en el rendimiento

mecánico.

**EJEMPLO 8**

5 Se producen paneles CSAI utilizando HTA 6K/ST54 5HS 370 obtenido del Ejemplo 1. La resistencia a la compresión se mide después de un impacto 25 J. Los datos se comparan con el sistema de resina RTM6 (Hexcel Composites, Duxford UK) utilizando tejido comparable.

Sistema	Epec	Impacto (J)	Condición	CAI (MPa)
Fibra soluble	AITM 1.0010	25	Seca	273
RTM6	AITM 1.0010	25	Seca	219

10 Los datos muestran resistencia a la compresión mejorada después del impacto para el sistema estabilizado.

**EJEMPLO 9**

15 Se fabrica una tela tejida híbrida no rizada G40-800 24k/ST54 550 gsm, basada en fibras de carbono G40-800 24K (Tenax Corp. Mishima, Japón) y fibras termoplásticas ST54 (Cytec Engineered Materials, Tempe, AZ), orientación biaxial (0/90), 275 gsm peso se área por capa axial, 550 gsm peso de área total y 1270 mm de anchura para Cytec Engineered Materials, Tempe, AZ. El tejido contiene fibras G40-800 24k (820 tex) en direcciones de urdimbre y de trama, y fibras termoplásticas ST54 (54 tex) en direcciones de urdimbre y de trama. Para cada extremo de carbono, se insertan dos extremos de fibra termoplástica en una cantidad que es 15 % en peso de fibras de carbono para producir un tejido híbrido.

20 La inserción de fibra termoplástica es controlada en urdimbre a través de la caña de telar, mientras que la trama es controlada por la relación de inserción de pico. El hilo termoplástico forma un estilo de tejeduría satinada de dureza 5 que mantienen juntas las capas de carbono.

**EJEMPLO 10**

30 La tela tejida híbrida no rizada G40-800 24k/ST54 550 gsm mostrada en el Ejemplo 1 se corta en una forma rectangular de 400 mm x 300 mm y se extiende sobre una herramienta de cacho que muestra curvatura doble. La capa extendida se somete a 160°C durante 30 minutos en una bolsa de vacío, que reacciona a presiones de 800 mbares.

35 Después del desembolsado, la capa extendida estabilizada resultante muestra estabilidad geométrica y del borde, así como carece de arrugas o de desalineación de las fibras.

**EJEMPLO 11**

40 La tela tejida híbrida no rizada G40-800 24k/ST54 550 gsm mostrada en el Ejemplo 1 se corta en formas rectangulares de 200 mm x 150 mm y se solapan sobre una anchura de 40 mm Las capas solapadas se someten a 160°C durante 30 minutos en una bolsa de vacío que reacciona a presiones de 800 mbares.

45 Después del desembolsado, las capas resultantes se estabilizan y el solape compactado proporciona una unión entre las dos capas mostrando una resistencia óptima a la manipulación.

**EJEMPLO 12**

50 El tejido híbrido HTA 6K/ST54 5HS 370 gsm del Ejemplo 1 se estabiliza a 160°C durante 15 minutos. El borde del tejido se corta entonces con una cuchilla oscilante y el borde resultante no se deshilacha ni las fibras pierden alineación en la proximidad.

Un tejido estándar HTA 6k 5H se sometió al mismo proceso y la calidad del borde era muy mala.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para compactar un precursor de preforma, cuyo precursor de preforma comprende fibras de refuerzo, para la fabricación de material compuesto, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 5 proporcionar más de una capa de un tejido estructural compuesto de fibras de refuerzo, integrando en al menos una capa del tejido estructural al menos una fibra soluble al menos una capa soluble que se disuelve en una resina a una temperatura igual o inferior a una temperatura de endurecimiento de la resina, siendo la resina adecuada para infundirse en dicho tejido estructural para fabricar el material compuesto,
- 10 apilar dichas capas de tejido estructural que tiene al menos una fibra soluble integrada allí a una pila que tiene un espesor "a",
- aplicar calor a dichas capas apiladas de tejido estructura, con o sin presión aplicada, que tiene integrada allí al menos una fibra soluble de ablandamiento durante un periodo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 200 minutos para provocar el ablandamiento de la fibra soluble y para reducir el espesor de la pila a menos que "a";
- 15 en el que más de una capa de tejido estructural tiene integrado allí una o más fibra(s) soluble(s).
- 2.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos cada otra capa de tejido estructural tiene integradas allí una o más fibras solubles.
- 20 3.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dentro de cada capa de tejido estructural, la relación entre fibras solubles y fibras de refuerzo es de 1:99 a 70:30, con preferencia de 10:90 a 30:70.
- 4.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fibra soluble se selecciona del grupo que consta de caucho, polímeros elastoméricos, polímeros termoplásticos y combinaciones de ellos.
- 25 5.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fibra soluble comprende un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consta de derivados de celulosa, poliéster, poliamida, poliimida, policarbonato, poliuretano, poli(metil metacrilato), poliestireno, poliaromáticos; poliesteramida, poliamidaimida, polieterimida, poliaramida, poliariolato, poliacrilato, poli(éster) carbonato, poli(metil metacrilato / butil acrilato), polietersulfona, polieteretersulfona, polietersulfona-etercetona, y copolímeros y combinaciones de ellos.
- 30 6.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el poliaromático es sulfona poliaromática compuesta de unidades de repetición enlazadas con éter, siendo seleccionadas las unidades del grupo que consta de:
- 35  $-(\text{PhAph})_n-$   
y  
 $-(\text{Ph})_a-$
- 40 donde A=CO o SO<sub>2</sub>, Ph es fenileno, n = 1 a 2 y puede ser fraccional, a = 1 a 4 y puede ser fraccional, con la salvedad de que cuando a excede de 1, los fenilenos están enlazados linealmente a través de un enlace químico individual o un grupo divalente distinto de -CO- o -SO<sub>2</sub>- o se fusionan juntos directamente o a través de una amida cíclica, imida, o una fracción cíclica seleccionada del grupo que consta de un grupo de ácido alquilo, un (hetero) aromático, una cetona cíclica, una amida cíclica, imida, una imida cíclica o combinaciones de ellos.
- 45 7.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la resina se selecciona del grupo que consta de resina epóxido, resina de polimerización por adición, resina de bis-maleimida, resina de condensado de formaldehído, resina de formaldehído-fenol, resina de cianato, resina de isocianato, resina fenólica y combinaciones de ellas.
- 50 8.- Un proceso para estabilizar un precursor de preforma compuesto de fibras de refuerzo para la fabricación de material compuesto, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- proporcionar una pluralidad de capas de un tejido estructural compuesto de fibras de refuerzo, integrando en dicha más de una capa de tejido estructural al menos una fibra de estabilización que se disuelve en una resina a una temperatura que es igual o inferior a una temperatura de endurecimiento de la resina, siendo la resina adecuada para infusión en dicho tejido estructural para fabricar el compuesto, al menos una etapa de aplicar calor a dicho tejido estructural que tiene integrada allí dicha al menos una fibra de estabilización durante un periodo de aproximadamente 1 minuto hasta 200 minutos, ablandando de esta manera la fibra soluble.
- 55 9.- Un precursor de preforma que se puede obtener por un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.
- 60

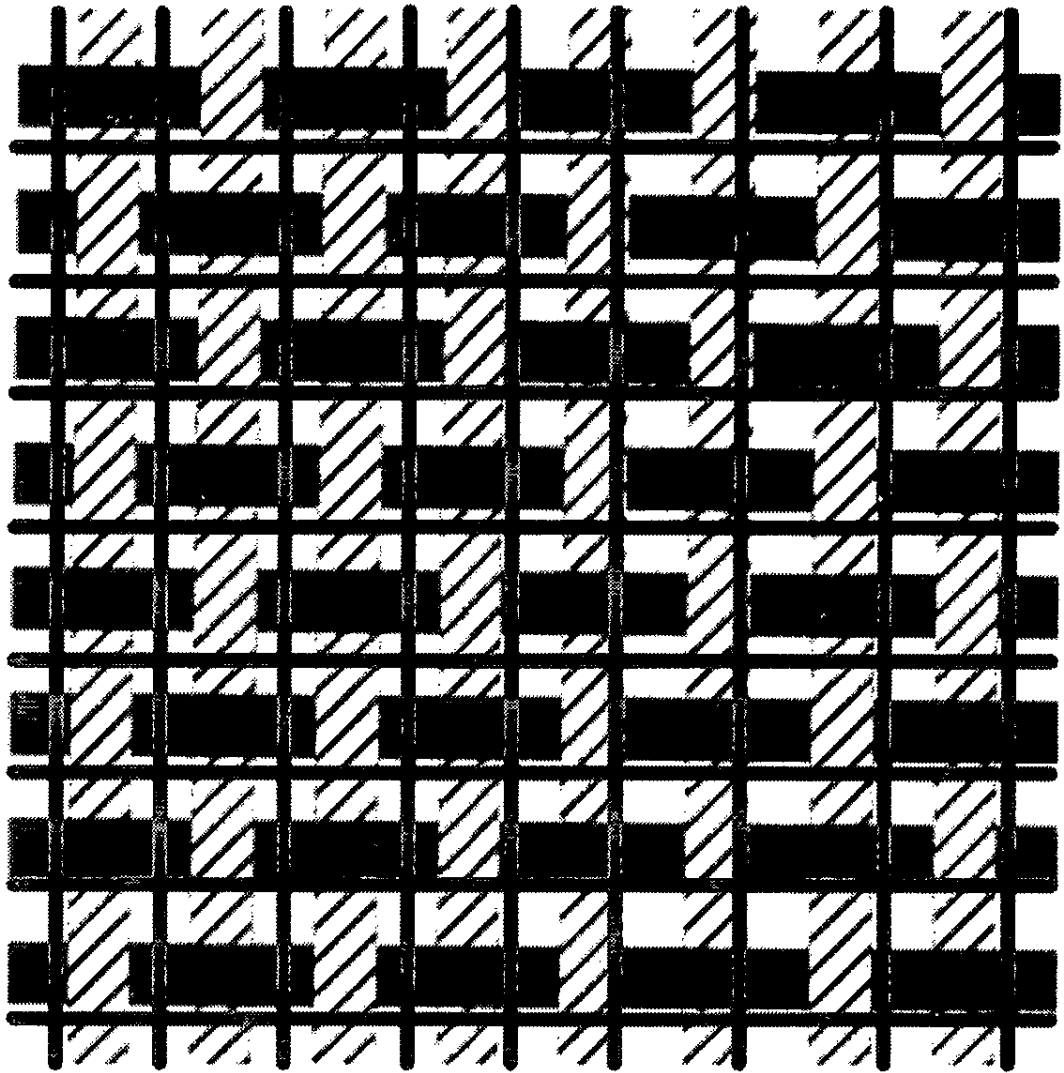


Fig. 1

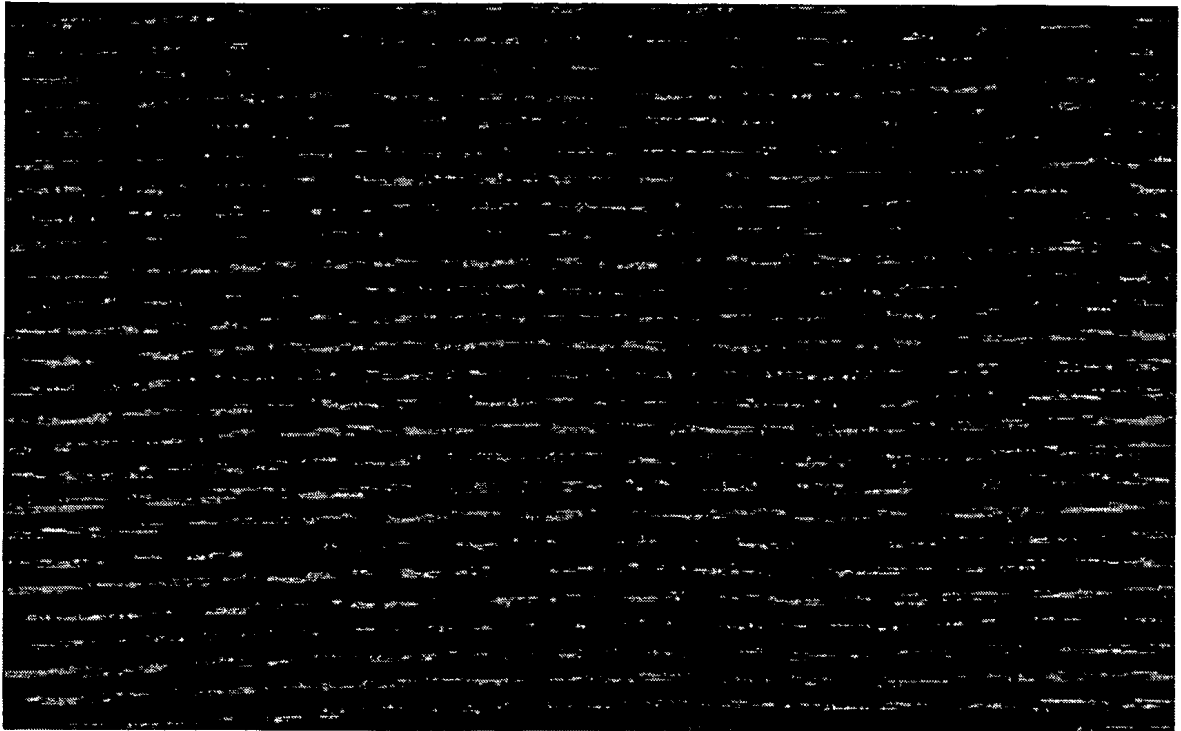
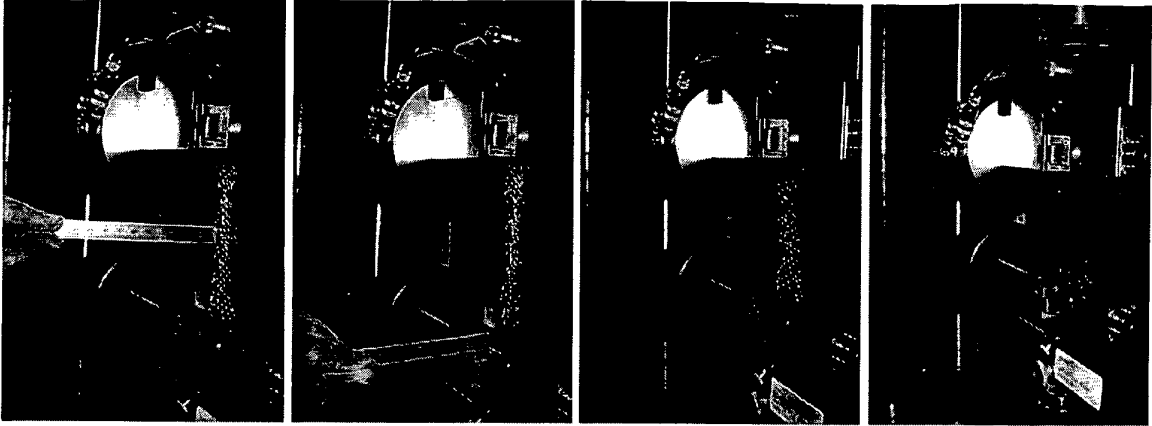


Fig. 2



Figs. 3a-3d

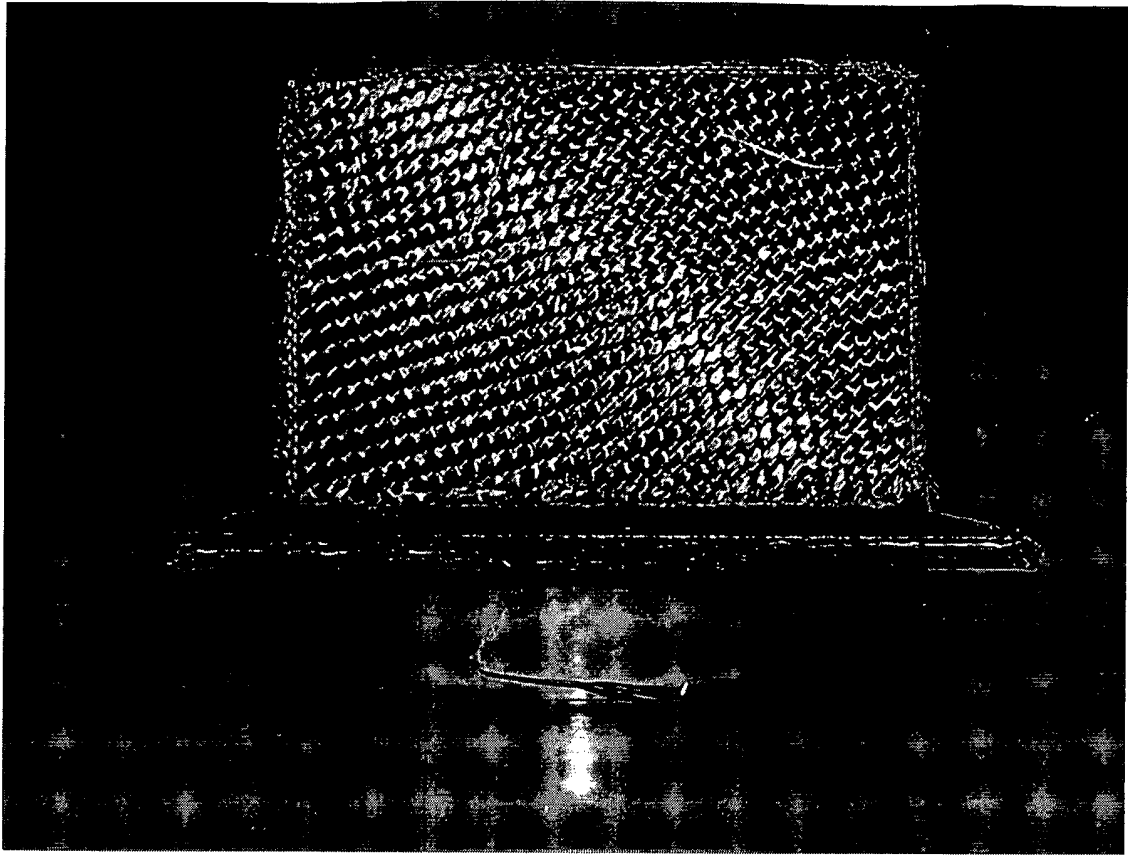


Fig. 4a

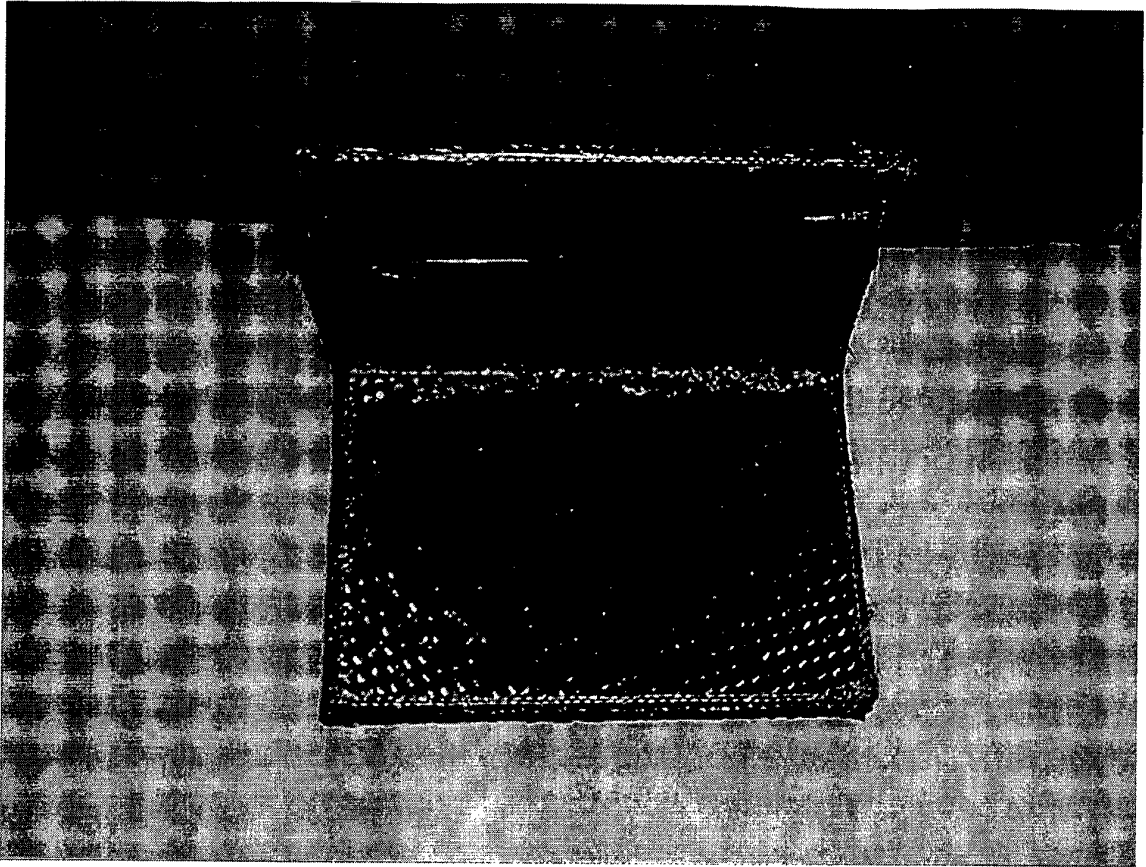


Fig. 4b



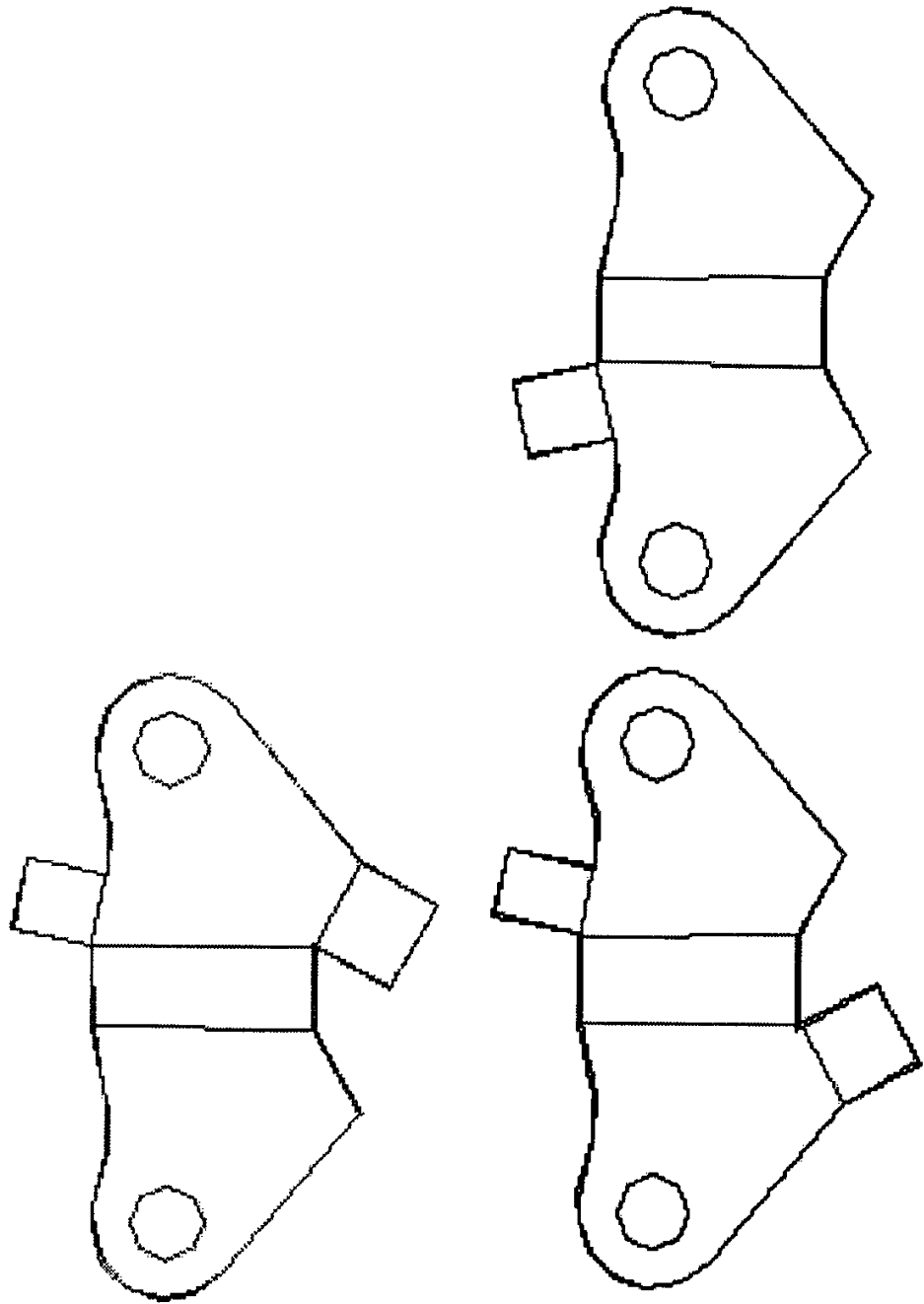


Fig. 5

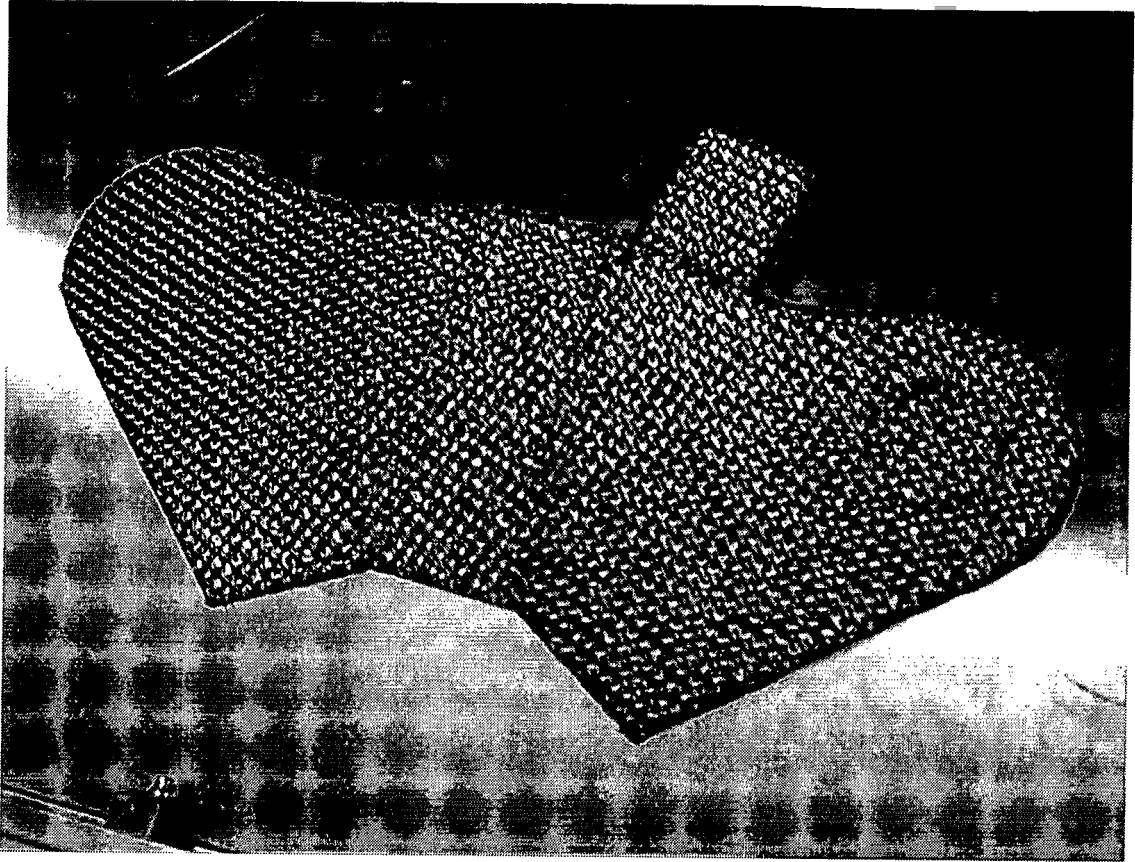


Fig. 6

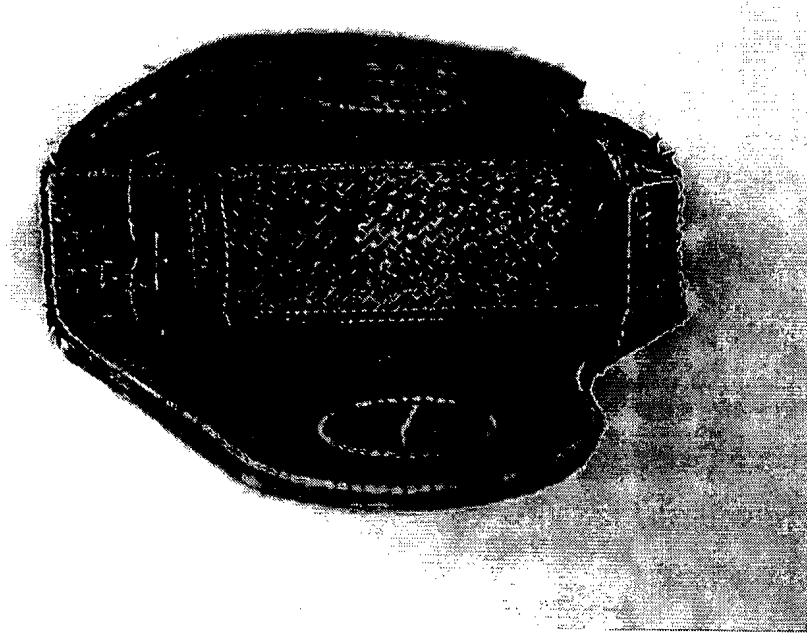


Fig. 7a

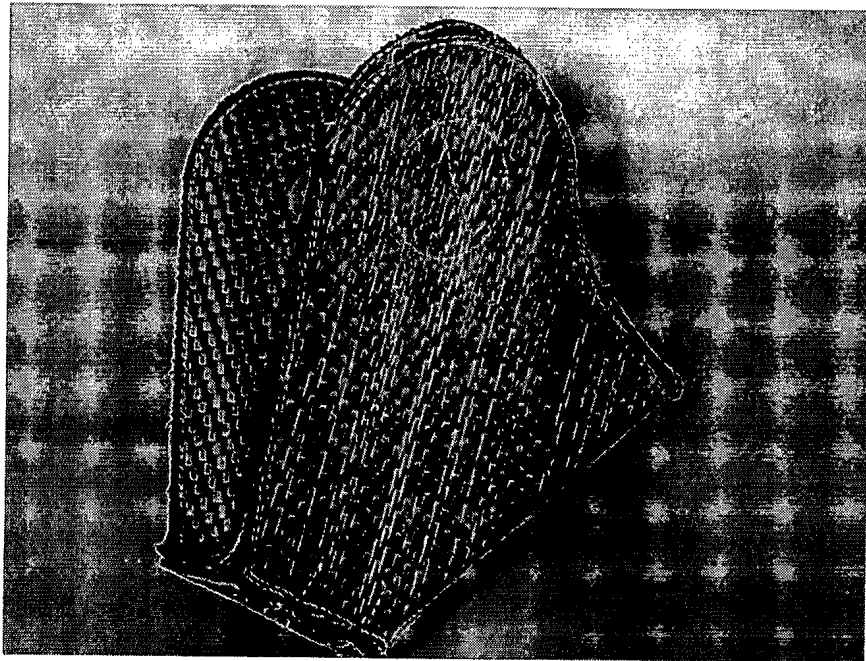


Fig. 7b