



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 647 114

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)

(12)

#### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 05.06.2014 PCT/EP2014/001523

(87) Fecha y número de publicación internacional: 18.12.2014 WO14198392

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.06.2014 E 14729591 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 09.08.2017 EP 3007873

54 Título: Preimpregnados

(30) Prioridad:

11.06.2013 DE 102013009679

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.12.2017

(73) Titular/es:

INFIANA GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%) Zweibrückenstrasse 15-25 91301 Forchheim, DE

(72) Inventor/es:

HERMANN, CHRISTIAN; KELM, ROLAND y SALEHI-SCHNEIDER, SOHEILA

(74) Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo** 

#### **DESCRIPCIÓN**

### **Preimpregnados**

- 5 La presente invención se refiere a un material compuesto de
  - un preimpregnado de una mezcla sólida de una resina sintética reactiva y un medio de refuerzo en forma de tejido o fibras y eventualmente aditivos usuales, en forma de hoja continua eventualmente enrollada y
- II. una lámina de separación desprendible que comprende una estructura estratificada multicapa de
  - a) una capa de desprendimiento directamente adyacente a la hoja del preimpregnado, constituida por al menos homo o copolímeros termoplásticos de olefinas α,β-insaturadas con un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, eventualmente, con aditivos usuales y sustancias auxiliares,
  - b) en caso dado una capa de agente adhesivo,
  - c) una capa constituida por al menos una poliamida termoplástica-homo o copolímeros,
  - d) en caso dado una capa de agente adhesivo,
  - e) una capa de desprendimiento compuesta al menos por un homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β-insaturadas y que tiene un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano endurecido, o, alternativamente a la capa e), un compuesto de capa parcial de
  - e') una capa compuesta por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas con al menos 3 átomos de carbono,
    - f) una capa adhesiva contracolada y
  - g) una capa de desprendimiento, preferentemente estirada biaxialmente, compuesta por al menos un poliéster termoplástico y un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, en caso dado, otros aditivos o sustancias auxiliares usuales, o, alternativamente a la capa g),

20

25

g') una capa de desprendimiento preferentemente estirada biaxialmente compuesta al menos por un poliéster termoplástico y un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano endurecido,

a la utilización de una lámina multicapa así estructurada como lámina de separación desprendible para un preimpregnado, así como al uso de la composición según la invención para la fabricación de un material compuesto.

Los preimpregnados, esto es mezclas sólidas de una resina sintética reactiva y un medio de refuerzo, particularmente en forma de fibras, constituyen un producto intermedio imprescindible para la producción de materiales compuestos, en particular de materiales compuestos de fibras, cuya importancia creciente se fundamenta en múltiples sectores industriales, como la técnica aeronáutica y espacial, la generación de energía con turbinas eólicas, la construcción de bicicletas, trenes, barcos, debido a la excelente combinación de sus características, con un peso relativamente bajo y una excelente alta resistencia. Por tanto, cada vez en mayor medida se consigue utilizar estos materiales compuestos en lugar de materiales compactos como metales, a pesar del mayor coste de producción. Estos factores vienen acompañados de la aspiración de hacer que la fabricación de estos materiales compuestos sea lo más eficiente posible y, particularmente, mantener lo más bajo posible el coste del material de producción auxiliar.

15

25

30

35

Normalmente, la fabricación de materiales compuestos de fibras conlleva varios pasos de producción, donde los productos intermedios resultantes, en su caso, también deben almacenarse durante periodos más largos.

Con frecuencia, en esta producción de materiales compuestos, los preimpregnados constituyen el primer producto intermedio que, en caso dado, no se almacena en las instalaciones del productor del producto final, por ejemplo el fabricante de componentes de aviones, palas de rotor para turbinas eólicas etc. Esto significa que, tanto en caso de un almacenamiento intermedio en las instalaciones del productor de los preimpregnados como también en las instalaciones del que procesa los preimpregnados para obtener los productos finales, es necesario que las características de producto de los preimpregnados no se vean afectadas y que su manipulación no se vea afectada durante el procesamiento final.

Para ello, durante la producción de los preimpregnados, según la cual se juntan la resina sintética reactiva como aglutinante con el material de refuerzo hasta formar una mezcla sólida, esta mezcla se aplica sobre un papel recubierto superficialmente con silicona para su protección y procesamiento posterior sin interferencias con los

preimpregnados, papel que eventualmente se sustituye por una lámina de desprendimiento de polietileno como protección desprendible y por una lámina de separación. Además, para múltiples composiciones de preimpregnados es imprescindible que ambas superficies de una hoja continua de preimpregnado esté dotadas de un papel de desprendimiento o una lámina de polietileno desprendible como lámina de separación con el fin de garantizar un procesamiento posterior y un almacenamiento sin problemas.

Antes del procesamiento definitivo de los preimpregnados, es decir antes de su conformación definitiva, es necesario retirar estas láminas de separación, ya que en determinados productos finales, según su configuración y perfil de características, se juntan varios preimpregnados. Dado que la mayoría de los procesos de procesamiento final de materiales compuestos de fibras se han automatizado para obtener la mayor precisión posible para los componentes conformados, no pueden aparecer interferencias por el desarrollo de los procesos, por ejemplo por rotura de la lámina de separación durante la necesaria eliminación. Además, para aumentar la eficacia de la producción, se intenta reducir al máximo los materiales auxiliares desechables y su eliminación.

Así, el objetivo de la presente invención es proporcionar un material compuesto por un preimpregnado y una lámina de desprendimiento que se puede retirar, material compuesto que no tiene las desventajas de la técnica actual.

Este objetivo se alcanza según la invención proporcionando un material compuesto de:

- un preimpregnado de una mezcla sólida de una resina sintética reactiva y un medio de refuerzo en forma de tejido o fibras y eventualmente aditivos usuales, en forma de hoja continua eventualmente enrollada y
- II. una lámina de separación desprendible que comprende una estructura estratificada multicapa de
  - a) una capa de desprendimiento directamente adyacente a la hoja del preimpregnado, estructurada por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas con al menos 3 átomos de carbono, un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, eventualmente, otros aditivos usuales y materiales auxiliares,
  - b) en caso dado una capa de un agente adhesivo.

10

20

25

- c) una capa constituida por al menos una poliamida termoplástica-homo o copolímeros,
- d) en caso dado una capa de un agente adhesivo,
- e) una capa de desprendimiento compuesta al menos por un homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β-insaturadas de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de olefinas α,β-insaturadas al menos 3 átomos de carbono, y que tiene un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano endurecido o, alternativamente a la capa e), un compuesto de capa parcial de
- e') una capa compuesta por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas con al menos 3 átomos de carbono,
- f) una capa adhesiva contracolada y
- g) una capa de desprendimiento, preferentemente estirada biaxialmente, compuesta por al menos un poliéster termoplástico y un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, en caso dado, otros aditivos o sustancias auxiliares usuales, o
- g') una capa de desprendimiento preferentemente estirada biaxialmente compuesta al menos por un poliéster termoplástico y un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano endurecido, alternativa a la capa g) del material compuesto de capa parcial.

Mediante la utilización de la lámina de separación empleada según la invención se consigue producir materiales compuestos de un preimpregnado y una lámina de separación que se puede desprender, donde solamente es necesaria una lámina para la realización del material compuesto según la invención, debido a que esta lámina de separación se utiliza como lámina portadora ya durante la preparación de la mezcla sólida de la resina reactiva y del medio de refuerzo y como material compuesto en forma de hoja continua para el almacenamiento, y se mantiene unida de forma desprendible con el preimpregnado hasta el posterior procesamiento. A diferencia de los procedimientos de realización de preimpregnados utilizados hasta la fecha y gracias a la utilización de la lámina de separación empleada según la invención, ya no es necesario cambiar un papel de desprendimiento contra una lámina de separación de polietileno antes del almacenamiento o recubrir ambas superficies de la hoja continua de preimpregnado con un papel de desprendimiento,

5

15

20

25

30

ya que la lámina de separación multicapa que se utiliza según la invención tiene las suficientes propiedades de separación con respecto a ambas superficies.

En una forma de realización particularmente preferente, la lámina de separación que se utiliza según la invención tiene un recubrimiento de desprendimiento diferente en sus dos superficies a) y e) o g'), gracias a lo cual se puede conseguir una relación de separación de e) ó g') con a) de 1:2 – 1:15, preferentemente de 1:4 – 1:8; es decir, la capa a) se desprende de modo diferente del preimpregnado si se compara con la capa e) ó g'), siendo posible mantener protegidas las dos superficies del preimpregnado durante el procesamiento final durante un tiempo diferente según el estado del procesamiento.

10

20

Debido a que, además, la lámina de separación utilizada en ambas superficies se puede desprender, tampoco es necesario, como hasta la fecha, aplicar durante el procesamiento una hoja continua desprendible y después entre medias una lámina de PE para cubrir las superficies del preimpregnado. Durante la fabricación del preimpregnado, ésta puede causar los problemas arriba mencionados, como rotura, debido a una escasa estabilidad mecánica y, por tanto, llevar a una interrupción de la producción.

Las láminas de separación que se utilizan según la invención destacan, además, por una capacidad térmica excelente en un amplio rango de temperaturas durante el procesamiento del material compuesto, así como por una muy buena resistencia mecánica, en particular frente a la rotura. Por otra parte, debido que sólo se necesita una hoja continua de lámina como lámina de separación, se reduce drásticamente la magnitud de la cantidad de residuos en comparación con los procedimientos previamente conocidos de fabricación de preimpregnados.

Además, utilizando la lámina de separación según la invención se consigue que no sólo constituya una gran ventaja la buena resistencia a la propagación de rotura además de las características de desprendimiento durante el procesamiento de los compuestos según la invención para obtener los productos finales, sino también se evita cualquier aparición de polvo debido al papel de separación de silicona. Puesto que, además, el papel y, por tanto el papel de separación de silicona, es muy sensible a la humedad, pudiéndose producir roturas en la hoja al retirar estas láminas de separación de papel, se evitan estos problemas utilizando según la invención la lámina multicapa de separación como parte integrante del compuesto según la invención.

Para la fabricación del preimpregnado, como resinas sintéticas reactivas, de preferencia resinas sintéticas reactivas transformadas por reacciones conocidas en resinas sintéticas duroplásticas, se pueden utilizar en particular resinas epoxídicas reactivas, resinas reactivas de poliéster insaturadas, resinas reactivas de poliuretano o resinas reactivas de fenolformaldehído.

El experto en la materia conoce que estas resinas sintéticas reactivas contienen habitualmente agentes reductores, como aceleradores de reacción, catalizadores, iniciadores, reticulantes y/o monómeros que reaccionan durante la fabricación del preimpregnado al menos en la medida en la que la resina sintética, que sigue reactiva como aglutinante para el medio de refuerzo en forma de tejido o fibras, conduce a una mezcla sólida. En este caso, la resina sintética reactiva puede someterse, al menos en cierta medida, a un denominado curado. Este curado se consigue por diferentes tipos de reacción, como polimerización radical, por ejemplo de resinas insaturadas de poliéster, poliadición, como en el caso de resinas epoxídicas, o policondensación, por ejemplo con las resinas de fenolformaldehído. Aunque tales reacciones de curado pueden iniciarse ya durante la fabricación del preimpregnado, en su mayoría, sin embargo, se producen sólo durante el uso final del preimpregnado, donde el curado de la resina sintética reactiva se sigue produciendo y finaliza hasta obtener un polímero tridimensional reticulado, un material sintético denominado duroplástico.

Como medio de refuerzo, los preimpregnados contienen refuerzos en forma de tejido o fibras, de preferencia refuerzos de vidrio textil, en particular fibras cortadas o mechas continuas de fibras de carbono o fibras aramida en forma de tejido o mechas de hilos de base paralelos o hilos sinfín o en forma de fibras individuales con un diámetro pequeño y una longitud reducida.

20

25

El preimpregnado está unido de modo separable a una lámina de separación y se separa de ésta sólo con el procesamiento final del preimpregnado.

La lámina de separación que se utiliza según la invención comprende una estructura multicapa de:

a) una capa de desprendimiento directamente adyacente a la hoja del preimpregnado estructurada por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β-insaturadas de, preferentemente, 2 a 10 átomos de carbono, en particular olefinas α,β-insaturadas con un mínimo de 3 átomos de carbono, un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, eventualmente, otros aditivos usuales y materiales auxiliares,

- b) enventualmente una capa de agente adhesivo,
- c) una capa compuesta por al menos una poliamida termoplástica-homo o copolímeros
- d) en caso dado, una capa de un agente adhesivo,
- e) una capa de desprendimiento compuesta por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β- insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de olefinas α,β-insaturadas con al menos 3 átomos de carbono, y que tiene un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano curado o
- alternativamente a la capa e), un compuesto de capa parcial de
  - e') una capa estructurada por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas con al menos 3 átomos de carbono,
  - f) una capa adhesiva contracolada y
- 15 g) una capa de desprendimiento, preferentemente estirada biaxialmente, compuesta por al menos un poliéster termoplástico y un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, en caso dado, otros aditivos o sustancias auxiliares usuales, o
- g') una capa de desprendimiento preferentemente estirada biaxialmente compuesta por al menos un poliéster termoplástico y un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano curado, alternativa a la capa g) del material compuesto de capa parcial.

Esta lámina de separación multicapa es excelentemente adecuada no sólo para fabricar materiales compuestos con preimpregnados, sino también para el almacenamiento y posterior procesamiento de éstos, ya que el uso de esta lámina de separación garantiza las ventajas arriba mencionadas durante la fabricación y el procesamiento de los materiales compuestos según la invención.

Con esta lámina de separación, la capa a) es una capa de desprendimiento que contacta directamente con el preimpregnado de modo desprendible y se compone de al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas con al menos 3 átomos de carbono y como mínimo un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento, así como, en caso dado, otros aditivos y sustancias auxiliares usuales.

Para la formación de la capa de desprendimiento a), de la capa de desprendimiento e), así como de la capa e') son adecuados los homo o copolímeros de olefinas termoplásticos mencionados con un punto de fusión mínimo de 125°C, preferentemente homo o copolímeros de olefinas termoplásticos con olefinas α,β-insaturadas de 2-10 átomos de carbono, por ejemplo polietileno, en particular PE-HD, polipropileno (PP), polibutileno PB), poliisobutileno (PI) o mezclas de al menos dos de los polímeros indicados, con "PE-HD" se designa polietileno de alta densidad con pocas ramificaciones en su cadena molecular, pudiendo la densidad oscilar en el rango de 0,94 a 0,97 g/cm³. Poliolefinas preferentes para la realización de la capa (a) son PEHD, homo o copolímeros de propileno, en particular polipropileno o un copolímero de etileno/propileno.

Las capas a), e) y e') pueden formarse con el mismo homo o copolímero termoplástico.

Preferentemente, el espesor de estas capas es en cada caso de 5 a 60 µm, teniendo preferentemente las capas a), e), e') el mismo espesor.

10

Para obtener las características de separación necesarias de la lámina de separación que se utiliza según la invención, unida de modo desprendible no sólo al preimpregnado sino también, en caso dado, a los preimpregnados curados, es decir el material compuesto de fibras, la capa a) y la capa g) se proporcionan en cada caso con al menos un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento, o éste existe como recubrimiento superficial de la capa a) o de la capa g).

Como aditivo de desprendimiento se pueden utilizar preferentemente compuestos céreos, preferentemente lipófilos, para conseguir el efecto necesario de separación de la lámina de separación utilizada según la invención.

Como ceras se entienden múltiples compuestos químicamente diferentes que se definen como ceras por sus características mecánicas-físicas. Entre estas características se citan maleabilidad a 20°C, consistencia fuertemente dependiente de la temperatura y solubilidad, aptitud de pulido bajo una ligera presión, derretimiento por encima de 40°C sin descomposición, presencia de una estructura cristalina gruesa a fina, baja viscosidad por encima del punto de fusión, aspecto transparente a opaco pero no cristalino, así como dureza de sólida a frágil. Los compuestos céreos particularmente preferentes se seleccionan del grupo que comprende ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas de cadena larga, ésteres de ácido graso y amidas de ácido graso.

En una forma de realización preferente, la lámina de separación utilizada según la invención tiene como compuesto céreo, preferentemente lipófilo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos alquilo(C<sub>7-30</sub>) y alquenilo(C<sub>7-30</sub>), alcoholes grasos, preferentemente, alcoholes grasos de alquilo(C<sub>7-30</sub>) y alquenilo(C<sub>7-30</sub>), aminas de cadena larga, preferentemente alquil(C<sub>7-30</sub>) y alquenilo(C<sub>7-30</sub>) aminas, ésteres de ácido graso y amidas de ácido graso, cuyo punto de ablandamiento o de fusión a presión normal se sitúa en como mínimo 30°C, preferentemente como mínimo 50°C, en particular como mínimo 80°C, en especial como mínimo 100°C.

En el sentido de la presente invención, el término "alquilo" o "alquilo(C<sub>7-30</sub>)" comprende alcanilos(C<sub>7-30</sub>), es decir grupos hidrocarburo acíclicos, saturados, alifáticos, que pueden ser lineales o ramificados, de 7 a 30 átomos de carbono, es decir con 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 ó 30 átomos de carbono. Preferentemente, el alquilo(C<sub>7-30</sub>) se selecciona del grupo que comprende n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hemicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo y triacontilo. Un alquilo(C<sub>7-30</sub>) particularmente preferente es un alquilo(C<sub>11-20</sub>), es decir un alcanilo(C<sub>11-20</sub>), de 11 a 20 átomos de carbono, es decir con 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 29 ó 20 átomos de carbono. Un alquilo(C<sub>7-30</sub>) especialmente preferente es un alquilo(C<sub>14-20</sub>), es decir un alcanilo(C<sub>14-20</sub>), de 14 a 20 átomos de carbono, es decir con 14, 15, 16, 17, 18, 19 ó 20 átomos de carbono.

En el sentido de la presente invención, la expresión "alquenilo" o "alquenilo( $C_{7-30}$ )" comprende alquenilos( $C_{7-30}$ ), es decir grupos hidrocarburo alifáticos, insaturados, acíclicos, lineales o ramificados, de 7 a 30 átomos de carbono, es decir con 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 ó 30 átomos de carbono. Los alquenilos tienen al menos uno, eventualmente también 2, 3, 4, 5 ó 6 enlaces dobles C=C.

25

Preferentemente, el alquenilo se selecciona del grupo que comprende n-heptenilo, 30 n-octenilo, n-nonenilo, n-decanilo, undecenilo, dodecenilo. tridecenilo, hexadecenilo, octadecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, heptadecenilo, nonadecenilo, eicosenilo, henicosenilo, docosenilo, tricosenilo, tetracosenilo, pentacosenilo, hexacosenilo, heptacosenilo, octacosenilo, nonacosenilo y triacontenilo. Un alquenilo( $C_{7-30}$ ) especialmente preferente es un alquenilo( $C_{11-20}$ ), de 11 a 20 átomos de carbono, es decir con 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ó 20 átomos de carbono. Un alquenilo( $C_{7-30}$ ) especialmente preferente en particular es un alquenilo( $C_{14-20}$ ), de 14 a 20 átomos de carbono, es decir con 14, 15, 16, 17, 18, 19 ó 20 átomos de carbono.

En el sentido de la invención, como "éster de ácido graso" se entiende por un lado un éster de un alcohol mono o polivalente, esto es por ejemplo un alcohol bivalente, trivalente, tetravalente o pentavalente, donde al menos una de las funciones de tales alcoholes polivalentes está esterificada con un ácido graso saturado o insaturado, alifático, lineal o ramificado, preferentemente con un ácido graso de alquilo( $C_{7-30}$ ) o de alquenilo( $C_{7-30}$ ). Si hay varias funciones alcohol del alcohol polivalente esterificadas con ácido graso, dichas funciones alcohol pueden estar esterificadas en cada caso por separado con ácidos grasos diferentes. Alcoholes polivalentes preferentes son etilenglicol, glicerina (glicerol) y 1,4-butanodiol. Son especialmente preferentes etilenglicol y glicerina. Así, un éster de ácido graso de glicerina comprende monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. También se entiende como "éster de ácido graso" en el sentido de la presente invención un éster de un ácido carboxílico mono o polivalente, por ejemplo bivalente, trivalente, tetravalente o pentavalente, donde al menos una de las funciones ácido carboxílico está esterificada con un alcohol graso saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático, preferentemente con al menos un alcohol graso de alquilo(C<sub>7-30</sub>) o de alquenilo(C<sub>7-30</sub>). Ésteres de ácido graso preferentes son, por ejemplo, éster etilenbis-palmitilo, etilen-palmitil-estearilo y etilen-bis-estearilo.

20

25

30

35

En el sentido de la presente invención, como "amida de ácido graso" se entiende una amida de una amina mono o polivalente, esto es por ejemplo una amina bivalente, trivalente, tetravalente o pentavalente, donde al menos una de las funciones amina de tal amina polivalente forma un enlace amida con un ácido graso saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático, preferentemente con un ácido graso de alquilo(C<sub>7-30</sub>) o alquenilo(C<sub>7-30</sub>). Si hay varias funciones aminas de la amina polivalente enlazadas con ácidos grasos formando enlaces amida, estas funciones amina pueden estar enlazadas, en cada caso independientes entre sí, con diferentes ácidos grasos para formar compuestos amida. Una amina polivalente preferente es, por ejemplo, etilendiamina. En el sentido de la presente invención, como "amida de ácido graso" también se entiende una amida de un ácido carboxílico mono o polivalente, esto es por ejemplo un ácido carboxílico bivalente, trivalente, tetravalente o pentavalente, donde al menos se ha amidado una de las funciones ácido carboxílico de tal ácido carboxílico polivalente con una amina alifática, lineal o ramificada, saturada o insaturada, preferentemente con al menos

una amina de alquilo( $C_{7-30}$ ) o como mínimo de alquenilo( $C_{7-30}$ ). Amidas de ácido graso preferentes son, por ejemplo, amida de etilen-bis-palmitilo, amida de etilen-palmitilestearilo y amida de etilen-bis-estearilo. Una amida de ácido graso especialmente preferente es la amida de etilen-bis-estearilo (amida de ácido N,N'-etilen-bis-estearínico).

En la capa a) o g) el aditivo de desprendimiento puede estar presente, en cada caso, en una cantidad del 1 al 20% en peso, preferentemente del 2 al 15% en peso, en particular del 2 al 6% en peso, referido al peso total de la capa correspondiente. Las capas indicadas con contenido de aditivos de desprendimiento pueden contener, en cada caso, cantidades diferentes del aditivo de desprendimiento, preferentemente en cada caso la misma cantidad de aditivo de desprendimiento.

Como ya se ha mencionado, el aditivo de desprendimiento también puede estar presente como recubrimiento en la superficie de las correspondientes capas mencionadas a) y g), siempre que éstas representen una capa de superficie. Bajo el concepto "recubrimiento" en el sentido de la presente composición se entiende que en una capa de desprendimiento de este tipo de la lámina de separación utilizada según la invención existe un recubrimiento o revestimiento basado en al menos un aditivo de desprendimiento. Para ello, la correspondiente capa se puede recubrir con un compuesto céreo o tener una cubierta por migración de como mínimo un compuesto céreo, preferentemente lipófilo.

Como capas de superficie, las capas de desprendimiento pueden contener aditivos usuales, como son estabilizadores, agentes separadores, antiestáticos y/o productos antifricción.

20

30

35

La lámina de separación utilizada según la invención también tiene una capa de poliamida c), preferentemente unida mediante capas de agentes de adhesión a la capa a) o e) o e').

Para preparar la capa c) son adecuados homo o copolímeros de poliamida termoplásticos, alifáticos, parcialmente aromáticos o aromáticos. Estas poliamidas son poliamidas de al menos una diamina, por ejemplo una diamina de 2-10 átomos de carbono, en particular hexametilendiamina y/o isoforondiamina, o al menos una diamina aromática de 6-10 átomos de carbono, en particular p-fenilendiamina, y ácidos dicarboxílicos, como al menos un ácido dicarboxílico alifático o aromático de 6-14 átomos de carbono, por ejemplo ácido adípico, ácido tereftálico (T) y/o ácido isoftálico (I). Además, las poliamidas pueden prepararse con lactamos de 4-10 átomos de carbono, por ejemplo ε-caprolactama. Poliamidas especialmente

adecuadas para la realización de la capa c) son, por ejemplo, PA 6, PA 12, PA 66, PA 61, PA 6T y/o mezclas de como mínimo dos de las poliamidas indicadas.

Preferentemente, la capa de poliamidas tiene un espesor de 5 a 40  $\mu$ m, en particular de 8 a 30  $\mu$ m. Las capas de agentes de adhesión b) y d) eventualmente existentes de la lámina de separación utilizada según la invención preferentemente se basan, en cada caso, en al menos un homo o copolímero de olefina termoplástico modificado.

10

15

20

25

30

35

Para preparar las capas de agentes de adhesión b) y d) son adecuados preferentemente homo o copolímeros termoplásticos modificados de olefinas α,βinsaturadas de 2-10 átomos de carbono, por ejemplo polietileno (PE, en particular LDPE o HDPE), polipropileno (PP), polibutileno (PB), poliisobutileno (PI) o mezclas de como mínimo dos de los polímeros indicados. Con "LPDE" se define un polietileno de baja densidad, con una densidad en el rango de 0,86-0,93 g/cm<sup>3</sup>, y destacado por un alto grado de ramificación molecular. Con "HDPE" se define un polietileno de alta densidad que sólo tiene escasas ramificaciones en la cadena molecular, pudiendo la densidad oscilar en el rango de 0,94 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Un homo o copolímero termoplástico modificado de olefina preferente para obtener las capas de agente adhesivo b) y d) es un homopolímero de propileno. Preferentemente, los homo o copolímeros termoplásticos se han modificado con grupos ácido orgánico (grupos carboxílicos) y/o grupos anhídrido de ácido orgánico, en particular con grupos anhídrido de ácido maleico. Con particular preferencia, se considera adecuado como componente del agente de adhesión un polipropileno modificado con grupos anhídrido de ácido maleico.

Como componente polímero de las capas de agente de adhesión también se puede utilizar un copolímero de olefina/alquil(met)acrilato.

Estos copolímeros de una olefina  $\alpha,\beta$ -insaturada y al menos otro monómero  $\alpha,\beta$ -insaturado con como mínimo un grupo éster, preferiblemente un grupo alquil(met)acrilato, son al menos una composición seleccionada del grupo que comprende copolímeros de 1-6 alquil(met)acrilatos, preferentemente, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n- e isopropil(met)acrilato, n- e isobutil-(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato e isobornil(met)acrilato, en particular butil(met)acrilato, con olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas preferentes de 1-8 átomos, en particular etileno, propileno.

Preferentemente, como copolímero del componente de agente de adhesión está presente un copolímero de etileno-acrilato de alquilo(C<sub>1-4</sub>), siendo particularmente

preferente un copolímero de etileno-acrilato de butilo, de preferencia en una cantidad de hasta un 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de una capa de agente de adhesión.

Las capas de agente de adhesión b) y d) de la lámina de separación utilizada según la invención preferentemente tienen un espesor de capa, en cado caso independientemente entre sí, de 1 µm a 30 µm, en particular de 2 µm a 17 µm.

En una forma de realización especialmente preferente de la lámina de separación utilizada según la invención están presentes las capas de agente de adhesión b) y d) y tienen una estructura de capa idéntica, preferentemente, un espesor de capa idéntico y/o un componente polímero idéntico.

10

20

25

Preferentemente, la lámina de separación multicapa utilizada según la invención puede tener un compuesto de capas parciales de las capas e') a g') en lugar de solamente una capa e) si, durante la realización del preimpregnado el material, compuesto se somete, en su caso, a una tracción solamente momentánea o en caso de interferencias en el proceso durante un periodo más largo a temperaturas superiores a 130°C, para garantizar la estabilidad térmica necesaria en un rango de temperaturas lo más amplio posible.

Para ello, la lámina de separación utilizada según la invención tiene, en lugar de la capa (e), un material compuesto parcial unido a la capa e') y a la capa de superficie g) o alternativamente a la capa g') a través de una capa adhesiva contracolada.

La capa g) ó g') se ha estirado, preferentemente de modo biaxial, para aumentar la resistencia de la capa y tiene, debido al recubrimiento con un aditivo de desprendimiento o un revestimiento de desprendimiento de polisiloxano curado, un alto efecto de separación suficiente pero diferente en cada caso durante el posterior procesamiento de, por ejemplo, hojas de preimpregnados apiladas durante el procesamiento siguiente de las hojas de preimpregnados.

Los adhesivos para el contracolado necesarios para realizar la capa de adhesivo contracolada son bien conocidos por experto del sector y pueden estar compuestos preferentemente de adhesivos de poliuretano bicomponente.

Como poliéster para la fabricación de la capa g) o g') se pueden utilizar homo o copolímeros termoplásticos, alifáticos, parcialmente aromáticos o aromáticos. Tales poliésteres pueden derivarse de dioles alifáticos, por ejemplo etilenglicol ó 1,4-butanodiol, y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o derivados de ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácido adípico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico.

35 Para fabricacar la capa g) o g') se pueden utilizar según la invención

polibutilenadipato (PBA), polietilentereftalato (PET), polietilenisoftalato, polibutilentereftalato (PBT) o sus copoliésteres correspondientes.

Para conseguir las características de desprendimiento necesarias de la lámina de separación que se utiliza según la invención frente a preimpregnados fuertemente pegajosos, la lámina de separación que se utiliza según la invención tiene, en la superficie de la capa e) o la capa g'), un recubrimiento de desprendimiento. Preferentemente, la capa de desprendimiento se basa en al menos un polisiloxano curado.

10

15

20

25

35

En el sentido de la presente invención, bajo el concepto "polisiloxano" se entienden compuestos cuyas cadenas poliméricas están estructuradas alternativamente por átomos de silicio y de oxígeno. Un polisiloxano se basa en n unidades siloxano repetidas (-[Si(R<sub>2</sub>)-O]-)<sub>n</sub>, las cuales están disustituidas, en cada caso independientemente entre sí, con dos grupos R orgánicos, donde R representa preferentemente, en cada caso, R<sup>1</sup> ó OR<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> representa en cada caso un grupo alquilo o arilo. Preferentemente, el polisiloxano curado según la invención se basa en una unidad repetida dialquilsiloxano o en una unidad repetida alquilarilsiloxano. Según el número de enlaces Si-O que tiene una unidad siloxano individual, referida en cada caso a un átomo tetravalente de silicio, se pueden diferenciar estas unidades entre siloxanos monofuncionales terminales (M), con un enlace Si-O, siloxanos difuncionales (D), con dos enlaces Si-O, siloxanos trifuncionales (T), con tres enlaces Si-O, y siloxanos tetrafuncionales (Q), con cuatro enlaces Si-O. Preferentemente, el polisiloxano utilizado según la invención tiene una estructura reticulada anular o en forma de cadena, en particular una estructura reticulada en forma de cadena vinculada por unidades (D)-, (T)- y/o (Q) formando una retícula bidimensional o tridimensional. La cantidad n de las unidades repetidas siloxano  $[Si(R_2)-O]_n$  en la cadena de polisiloxano se define como el grado de polimerización del polisiloxano.

Preferentemente, el recubrimiento de desprendimiento se basa en al menos un polisiloxano curado, es decir reticulado, seleccionado del grupo que comprende polisiloxanos reticulados por adición, preferentemente reticulados por adición catalizada por metal, reticulados por condensación, reticulados por radicales, reticulados de modo catiónico y/o reticulados por efecto de la humedad.

Preferentemente, el recubrimiento de desprendimiento se basa en al menos un polisiloxano curado por endurecimiento térmico, por endurecimiento con rayos electromagnéticos, preferentemente rayos UV, o por el efecto de la humedad. Preferentemente, el recubrimiento de desprendimiento de la lámina de separación

utilizada según la invención se basa en un polisiloxano curado seleccionado del grupo que comprende polidialquilsiloxano, preferentemente polidimetilsiloxano, y polialquilarilsiloxano, preferentemente polimetilfenilsiloxano, en cada caso curados.

Los polisiloxanos curados térmicamente se obtienen por hidrosililación térmica de polisiloxanos con funciones silano con un compuesto que tiene al menos un enlace doble de carbono. En los polisiloxanos curados por radiación electromagnética, la reticulación de los polisiloxanos se produce por radiación electromagnética, de preferencia radiación UV. Los polisiloxanos reticulados por el efecto de humedad, preferentemente de agua, se obtienen por una reacción de policondensación en la que como mínimo un grupo alcoxi o como mínimo un grupo alcoxisilano forman un enlace Si-O por desdoblamiento de como mínimo una molécula alcohol. Así, los polisiloxanos a curar tienen en cada caso los grupos funcionales reactivos entre sí necesarios para la reticulación.

Preferentemente, el recubrimiento de desprendimiento de la lámina de separación utilizada según la invención tiene un espesor de capa de 0,1  $\mu$ m a  $\leq$  3  $\mu$ m, preferentemente de 0,2  $\mu$ m a 1,5  $\mu$ m.

Sobre la lámina de separación utilizada según la invención eventualmente también puede aplicarse en la superficie de la capa a) una capa de desprendimiento basada en uno de los polisiloxanos citados en lugar del recubrimiento con un aditivo de desprendimiento.

20

25

30

35

La fabricación de preimpregnados como una hoja continua, es decir de mezclas sólidas de una resina sintética reactiva y un medio de refuerzo en forma de tejido o fibras y eventualmente aditivos usuales, y utilizando láminas de separación, como papel de separación de silicona y láminas de separación de polietileno, como ya se ha mencionado, es conocida como modo de proceder habitual. Para ello, preferentemente se reúne de modo continuo con la resina sintética reactiva el medio de refuerzo en forma de tejido o fibras, preferentemente vidrio textil, como fibras cortadas o mechas continuas, fibra de carbono o fibras de aramida, siendo suficiente para realizar la mezcla sólida que la viscosidad de la resina sintética reactiva sea tan alta que la resina resulte en una masa viscosa o que la resina sintética reactiva llegue a adquirir en un horno, junto con el medio de refuerzo, este estado o que, con ayuda de un disolvente adecuado, se obtenga una solución con una viscosidad de este tipo. El medio de refuerzo se aplica junto con la resina sintética reactiva sobre un papel de separación de silicona y se calienta en un horno durante menos de un minuto y, eventualmente, se aplica presión, resultando después de salir del horno en un medio de refuerzo embebido en una matriz de resina sintética reactiva y reactivos necesarios como endurecedores y/o aceleradores, así como colorantes y otros medios auxiliares.

Para evitar las dificultades y desventajas ya mencionadas que se pueden presentar con el uso papeles de separación de silicona como capa portadora, en el procedimiento de fabricación conocido se retira del preimpregnado el papel de separación de silicona y se aplica sobre el preimpregnado como lámina de separación una lámina de separación de polietileno, desarrollando una hoja continua.

Sin embargo, una lámina de separación de polietileno de este tipo no puede utilizarse ya durante la fabricación del preimpregnado debido a su insuficiente resistencia a la tracción.

Con la lámina de separación multicapa que se utiliza según la invención se subsanan los problemas conocidos tanto durante la fabricación como durante el procesamiento siguiente del preimpregnado, de modo que esta lámina de separación es excelentemente idónea para la obtención de materiales compuestos en forma de hoja continua a partir de un preimpregnado y de la lámina de separación utilizada según la invención.

Estos materiales compuestos según la invención de un preimpregnado y la lámina de separación antes descritos facilitan también el uso de este material compuesto para producir componentes constructivos de materiales compuestos, que en particular se utilizan como componentes constructivos en la industria aeronáutica, para turbinas eólicas, para artículos deportivos, barcos, trenes y otros medios de transporte, puesto que durante la fabricación o en el procesamiento posterior tales materiales compuestos, preferentemente en forma de hoja continua, no generan ningún polvo a causa de un papel de separación de silicona, ni existe una interrupción de la producción durante el uso final del preimpregnado curado, ni se producen daños en los componentes constructivos por una eliminación difícil o insuficiente de la lámina de separación a retirar. Esta utilización del material compuesto según la invención es otro objeto de la presente invención.

20

25

35

30 El experto del sector conoce las condiciones de curado de las diferentes resinas sintéticas, la aplicación de reactivos para el curado y el correspondiente modo de proceder, así como que la estructuración de los componentes constructivos.

Así, otro objeto de la presente invención es la utilización de la lámina de separación multicapa utilizada según la invención para la fabricación de un material compuesto según la invención con un preimpregnado, preferentemente en forma de una hoja

## ES 2 647 114 T3

continua, eventualmente enrollada, donde el material compuesto según la invención embalado, de preferencia enfriado por debajo de 20°C y de modo estanco a la humedad, es estable para un almacenamiento como mínimo durante medio año.

#### Reivindicaciones

- **1.** Material compuesto de:
  - un preimpregnado de una mezcla sólida de una resina sintética reactiva y un medio de refuerzo en forma de tejido o fibras y eventualmente aditivos usuales, en forma de hoja continua eventualmente enrollada y
  - II. una lámina de separación desprendible que comprende una estructura estratificada multicapa de
    - a) una capa de desprendimiento directamente adyacente a la hoja del preimpregnado, constituida por al menos homo o copolímeros termoplásticos de olefinas α,β-insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular olefinas α,β-insaturadas de al menos 3 átomos de carbono, con un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, eventualmente, con aditivos usuales y sustancias auxiliares.
    - b) en caso dado una capa de agente adhesivo,
    - una capa constituida por al menos una poliamida termoplástica-homo o copolímeros,
    - d) en caso dado una capa de agente adhesivo,
    - e) una capa de desprendimiento compuesta al menos por un homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β-insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular olefinas α,β-insaturadas de al menos 3 átomos de carbono, y que tiene un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano endurecido, o,

alternativamente a la capa e), un compuesto de capa parcial de

- e') una capa compuesta por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de olefinas  $\alpha,\beta$ -insaturadas con al menos 3 átomos de carbono.
- f) una capa adhesiva contracolada y
- g) una capa de desprendimiento, preferentemente estirada biaxialmente, compuesta por al menos un poliéster termoplástico y un compuesto céreo como aditivo de desprendimiento y, en caso dado, otros aditivos o sustancias auxiliares usuales, o
- g') una capa de desprendimiento preferentemente estirada biaxialmente compuesta al menos por un poliéster termoplástico y un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano endurecido, como alternativa a la capa g).

10

5

20

25

35

- 2. Material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque el preimpregnado I está compuesto por una mezcla sólida de una resina sintética reactiva y un medio de refuerzo en forma de tejido o de fibras y aditivos usuales.
- Material compuesto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el preimpregnado I se compone de una mezcla sólida de una resina sintética reactiva, de preferencia de una resina sintética reactiva duroplástica, en particular una resina epoxi, una resina reactiva de poliéster insaturado, una resina reactiva de poliuretano o una resina reactiva de fenolformaldehido y un medio de refuerzo de vidrio textil, preferentemente fibras cortadas o mechas continuas, fibras de carbono o fibras de aramida, aditivos como reactivos, preferentemente reticulantes, acelerantes, catalizadores y, eventualmente, monómeros α,β-insaturados y, en caso dado, agentes de carga.
- 4. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la capa de desprendimiento a), la capa e) y la capa e') están compuestas en cada caso por al menos un homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β-insaturadas con un punto de fusión mínimo de 125°C, preferentemente un polietileno de alta densidad, un polipropileno, un copolímero de propileno/etileno o mezclas de como mínimo dos de los polímeros indicados.
  - 5. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el aditivo de desprendimiento en la capa a) o la capa g) está presente en una cantidad del 1 20% en peso, preferentemente del 2 15% en peso, en particular del 2-6% en peso, con respecto al peso total de la correspondiente capa.

- 6. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las capas con contenido en aditivos de desprendimiento contienen diferentes cantidades del aditivo de desprendimiento o, en cada caso, la misma cantidad del aditivo de desprendimiento.
- 7. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aditivo de desprendimiento es al menos un compuesto céreo seleccionado del grupo que comprende ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas de cadena larga, ésteres de ácido graso, amidas de ácido graso, cuyo punto de reblandecimiento o fusión a presión normal se sitúa en como mínimo

- 30°C, preferentemente como mínimo 50°C, en particular como mínimo 80°C, con particular preferencia como mínimo 100°C.
- 8. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la capa c) está estructurada por al menos un homo o copolímero de poliamida aromático o parcialmente aromático, alifático, termoplástico, preferentemente de como mínimo una poliamida seleccionada del grupo que comprende poliamidas de lactamas de 4 a 10 átomos de carbono, poliamidas de diaminas alifáticas de 2 a 10 átomos de carbono o diaminas aromáticas de 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos de 6 a 14 átomos de carbono y mezclas de como mínimo dos de las poliamidas indicadas.
  - **9.** Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las capas a), e) y e') están estructuradas, en cada caso, por el mismo homo o copolímero termoplástico de olefinas α,β-insaturadas.
- **10.** Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las capas a), e) y e') tienen en cada caso un espesor de capa idéntico.
  - 11. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la capa de desprendimiento g) ó g') está estructurada con al menos un poliéster termoplástico seleccionado del grupo que comprende homo o copolímeros aromáticos o parcialmente aromáticos, alifáticos, termoplásticos, preferentemente polibutilenadipato, polietilentereftalato, polibutilentereftalato o polietilenisoftalato.

- Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la lámina desprendible de separación II tiene sobre la capa e) o la capa
   g') un recubrimiento de desprendimiento basado en un polisiloxano curado.
  - **13.** Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el compuesto, una vez embalado y refrigerado preferentemente por debajo de 20°C, es estable para el almacenaje como mínimo durante medio año.
- 30 **14.** Utilización del material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la fabricación de un material compuesto de fibras, preferentemente un

## ES 2 647 114 T3

componente constructivo realizado con el mismo para turbinas eólicas, aviones, barcos, trenes, artículos de deporte o aparatos deportivos.