(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 648 040**

(51) Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)
B29C 70/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2008** **PCT/GB2008/004153**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009** **WO09092989**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008** **E 08871491 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017** **EP 2240538**

(54) Título: **Material compuesto reforzado con fibra y su fabricación**

(30) Prioridad:

22.01.2008 GB 0801155

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2017

(73) Titular/es:

GURIT (UK) LTD. (100.0%)
St Cross Business Park Newport
Isle of Wight PO30 5WU, GB

(72) Inventor/es:

PARTINGTON, NICHOLAS, DUNCAN y
DIDIER, YVES, JEAN, FRANCOIS

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 648 040 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

Material compuesto reforzado con fibra y su fabricación

La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra, a un método de fabricar un material compuesto reforzado con fibra y a un prepreg para fabricar un material compuesto reforzado con fibra.

Es conocido proporcionar materiales compuestos estructurales de epoxi de fusión en caliente, reforzados con fibra. De ordinario se añaden Rellenos inorgánicos a sistemas de resina epoxi para modificar las propiedades, por ejemplo, para modificar el rendimiento térmico y mecánico, para impartir propiedades de retardo del fuego, para personalizar las propiedades reológicas y de manejo, para aumentar la estabilidad a la radiación ultravioleta (UV), y para proporcionar resistencia a la intemperie. Tradicionalmente, estos rellenos están dispersados de forma homogénea por toda la matriz de resina. Muchas mejoras de las propiedades no requieren tal dispersión homogénea, y por ello pueden dar lugar a un material que está sobrediseñado para la aplicación o, a la inversa, que ha reducido una u otras varias propiedades.

EP-A-0124403 describe un aro incluyendo un cuerpo central de resina conteniendo rellenos minerales inertes y capas exteriores de refuerzo de fibra, evitando las capas de fibra exteriores el paso de los rellenos minerales hacia fuera del cuerpo central.

WO-A-02/046276 describe artículos compuestos híbridos en los que partículas de polímero absorbente de fluido están distribuidas uniformemente por todo un cordón y llenan sustancialmente los intervalos entre las fibras individuales. Las partículas de polímero absorbente de fluido son significativamente más pequeñas que el diámetro de fibra de modo que hay una dispersión homogénea de las partículas de polímero absorbente de fluido por toda la matriz de resina.

Las matrices de resina epoxi son inherentemente no retardantes del fuego. Es conocido, sin embargo, que un sistema de resina epoxi de fusión en caliente puede lograr mejores propiedades de retardo del fuego mediante la incorporación de rellenos inorgánicos. Las normas relativas a los incendios varían significativamente dependiendo de la aplicación y del país en el que se haya de usar un material retardante del fuego. Sin embargo, en general, se miden varias propiedades comunes como parte de un estándar contra el fuego. Éstas incluyen: liberación de calor, densidad y toxicidad del humo, velocidad de combustión y tiempo a extinción. Aunque el rendimiento retardante del fuego aumenta con la concentración creciente de rellenos retardantes del fuego, sin embargo, las propiedades térmicas y mecánicas se reducen en general con la creciente concentración de relleno en un laminado reforzado con fibra curado. Esta reducción del rendimiento puede explicarse debido a la reducción de la densidad de entrecruzamiento de la matriz. Por lo tanto, para aplicaciones de retardo del fuego estructurales conocidas, hay que lograr un compromiso adecuado entre las altas propiedades de retardo del fuego y las altas propiedades termomecánicas.

Se necesita en la técnica un compuesto reforzado con fibra conteniendo un relleno particulado para impartir las deseadas propiedades de relleno, y un método de fabricarlo, que pueden proporcionar el compuesto con la combinación de propiedades requerida, tanto a partir del relleno como a partir de los componentes de fibra y matriz de resina, a un costo razonable, y de manera eficiente y fiable.

La presente invención tiene la finalidad de satisfacer al menos parcialmente esta necesidad.

WO-A-2006/034830 describe un proceso para la preparación de una hoja recubierta de resina reforzada con fibra en el que se aplica un polvo de recubrimiento sobre una tela y luego se funde la capa de polvo de recubrimiento para preparar una hoja recubierta de resina reforzada con fibra con partículas de relleno distribuidas de forma homogénea y uniforme en la tela.

La presente invención proporciona consiguientemente un prepreg según la reivindicación 1.

Opcionalmente, las partículas incluyen un retardante del fuego.

Preferiblemente, la fracción de volumen de las fibras en el prepreg es de 40 a 60%. Más preferiblemente, la fracción de volumen de las fibras en el prepreg es de 45 a 55%.

Preferiblemente, las fibras tienen un diámetro de 5 a 25 micras y la mayor parte de las partículas tiene un tamaño de 1 a 10 micras.

En una realización, la capa de material de resina impregna parcialmente la capa de fibras secas. En otra realización, la capa de fibras secas y la capa de material de resina se adhieren por la adhesión inherente del material de resina.

Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño que es mayor que el parámetro s, que es la distancia de separación de las fibras, calculada usando la ecuación siguiente

$$s = 2\left[\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3V_f}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right]r$$

donde V_f es la fracción de volumen de las fibras con respecto al volumen total de las fibras y la matriz de resina y r es el radio de las fibras.

La presente invención también proporciona un método de fabricar un material compuesto reforzado con fibra, incluyendo el método los pasos de: (a) proporcionar un prepreg según la presente invención; y (b) hacer fluir la resina a la capa de fibras secas para formar una matriz de resina alrededor de la capa de fibras, filtrando la capa de fibras las partículas dispersadas en la resina para formar una dispersión heterogénea de las partículas dentro de la matriz de resina.

La presente invención también proporciona un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 11.

La presente invención también proporciona un método de fabricar un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 17.

Las realizaciones preferidas de la presente invención pueden controlar la cantidad y la dispersión de rellenos particulados necesarios para dar al compuesto las requeridas propiedades de relleno, sin una reducción significativa de las propiedades de la fibra y de los componentes de la matriz de resina, a un costo razonable, y de manera eficiente y fiable.

Las partículas pueden ser partículas de relleno para dar al compuesto propiedades concretas. Por ejemplo, las partículas de relleno pueden ser un material inorgánico, por ejemplo, un retardante del fuego tal como borato de zinc o trihidrato de alúmina. Alternativamente, las partículas pueden dar al compuesto propiedades de endurecimiento, y/o propiedades electroconductoras, por ejemplo.

Las realizaciones preferidas de la presente invención en particular pueden emplear efectos positivos de filtración física de partículas que tienen lugar durante la curación del prepreg, para formar compuestos reforzados con fibra, en los que una capa de resina polimérica estructural está adyacente y adherida por su adherencia inherente a una capa de refuerzo de fibra seca, y opcionalmente puede estar parcialmente impregnada en ella. El solicitante fabrica tales prepregs y los vende bajo la marca comercial registrada SPRINT®. La capa de resina polimérica estructural de tales prepregs ha sido modificada por una predispersión de relleno particulado, por ejemplo, de materiales de relleno inorgánicos, dentro de la matriz de resina. Esto permite el despliegue controlado de las partículas de relleno en regiones óptimas del laminado compuesto curado, dando lugar a un material con propiedades altamente adaptadas y específicas.

Las realizaciones preferidas de la presente invención se refieren en particular al campo de los materiales compuestos estructurales de epoxi de fusión en caliente, reforzados con fibra. Como se ha indicado anteriormente, de ordinario se añaden rellenos inorgánicos a los sistemas de resina epoxi para modificar propiedades incluyendo; rendimiento térmico y mecánico, impartir propiedades de retardo del fuego, personalizar las propiedades reológicas y de manejo, aumentar la estabilidad UV y la resistencia a la intemperie. La presente invención se basa al menos parcialmente en el hallazgo de que proporcionando, en el prepreg, una relación de tamaño entre, por una parte, el tamaño de partículas del relleno en la capa de resina y, por la otra, la separación entre fibras adyacentes en un refuerzo de fibra seca adyacente, el refuerzo de fibra seca puede proporcionar un efecto positivo de filtración para evitar o restringir que el relleno particulado entre en el refuerzo de fibra seca durante la humectación del refuerzo de fibra seca por la resina y el posterior curado de la resina. Esto permite la colocación específica de materiales de relleno particulados solamente en (a) regiones superficiales del componente compuesto curado y (b) regiones entre capas del componente compuesto curado cuando se suministran múltiples prepregs como una pila para formar un compuesto reforzado con fibra de capas múltiples.

Las realizaciones preferidas de la presente invención ofrecen varias ventajas; en primer lugar, la cantidad de rellenos inorgánicos usados en la matriz de resina se puede reducir de forma significativa porque los materiales de relleno particulados no tienen que estar distribuidos de forma homogénea por todo el laminado compuesto, el recurso empleado en la técnica actual como se ha explicado anteriormente. Esto puede ofrecer significativas reducciones del costo en el caso donde el costo del relleno excede del de la base de resina estructural a la que se incorpora el material de relleno particulado. También permite desplegar altas concentraciones de rellenos en las regiones entre capas que previamente no podían lograrse debido a las limitaciones del procesado y/o la fabricación. En contraposición, en los procesos conocidos en los que los materiales de relleno particulados tienen que estar distribuidos de forma homogénea por todo el laminado compuesto, cuando se usa una alta concentración de partículas de relleno, el área superficial total efectiva de material de relleno puede ser alta, y, a su vez, esto

requeriría una alta concentración de material ligante para humedecer la superficie del relleno con el fin de obtener un material con adecuada reología para facilitar el procesado y el manejo.

Las realizaciones preferidas de la presente invención tienen especial utilidad en la fabricación de laminados compuestos avanzados que tienen alta resistencia y rigidez, pero también tienen alta tenacidad. En un laminado compuesto conocido, la región más débil es a menudo la zona entre láminas, entre láminas adyacentes, donde tiende a haber una reducida relación de fibra en volumen en comparación con las regiones intralaminares, dentro de las láminas propiamente dichas, como resultado de la naturaleza de las técnicas de laminación de compuestos conocidas. La presente invención puede permitir la colocación controlada de aditivos de endurecimiento directamente en tales zonas más débiles. En general, los aditivos de endurecimiento ponen en peligro la rigidez del material; por lo tanto, endurecer solamente las regiones interlaminares puede dar lugar a un laminado compuesto con alta tenacidad en la región interlaminar, pero la alta rigidez en las regiones intralaminares no se pone en peligro: el efecto neto es un laminado compuesto tanto con alta tenacidad como con alta rigidez.

Las realizaciones preferidas de la presente invención también tienen especial utilidad en la fabricación de laminados compuestos con alta estabilidad medioambiental. Durante la exposición medioambiental un material polimérico puede degradarse estéticamente (por ejemplo, cambio de color, pérdida de brillo, rayados, etc) y/o físicamente (por ejemplo, entrada de agua, degradación UV, desgaste físico, etc). Un acercamiento comúnmente conocido para reducir tal degradación es añadir un recubrimiento protector a la superficie de los materiales. Tales recubrimientos pueden llenarse con rellenos seleccionados para aumentar las propiedades tales como la estabilidad UV y la resistencia al desgaste y al agua. La presente invención puede permitir la adición de tales rellenos directamente a la matriz de resina estructural y, luego, durante la humectación y el curado, el despliegue en la superficie del componente para impartir estabilidad medioambiental. Esto proporciona las necesarias propiedades superficiales al laminado compuesto sin necesidad de recubrimientos superficiales adicionales, que pueden dar lugar a ahorros tanto de costo como de tiempo.

Las realizaciones preferidas de la presente invención también tienen especial utilidad en la fabricación de laminados compuestos que tienen alto rendimiento mecánico en combinación con mejores propiedades de retardo del fuego. Los materiales poliméricos, como las resinas epoxi, son a menudo intrínsecamente combustibles. Se puede añadir rellenos inorgánicos retardantes del fuego a estos materiales con el fin de impartirles propiedades de retardo del fuego. Sin embargo, con el fin de lograr suficiente retardo del fuego, a menudo hay que usar altas concentraciones de rellenos retardantes del fuego que, a su vez, pueden reducir otras propiedades tales como el rendimiento mecánico y térmico. La presente invención puede permitir la colocación de capas concentradas de rellenos retardantes del fuego en la superficie del componente, y en las interfaces interlaminares para laminados multicapa, con el fin de aumentar las propiedades de retardo del fuego, pero que también minimiza la reducción de otras propiedades porque la concentración de relleno total en el laminado es baja debido a la distribución heterogénea del relleno retardante del fuego en el laminado compuesto.

Las realizaciones preferidas de la presente invención también tienen especial utilidad en la fabricación de materiales compuestos de altas prestaciones con baja resistividad superficial, Muchas aplicaciones requieren materiales que sean conductores eléctricos (por ejemplo, depósitos de combustible, conductores de iluminación, etc). Los materiales poliméricos suelen exhibir una alta resistividad eléctrica; sin embargo, pueden ser modificados con rellenos conductores para reducir su resistividad eléctrica. La presente invención puede permitir la adición de una concentración neta baja de rellenos conductores eléctricos al laminado compuesto que puede dar lugar a una capa superficial de resistividad eléctrica baja.

Las realizaciones preferidas de la presente invención pueden proporcionar varias ventajas técnicas y beneficios en comparación con la fabricación de los laminados compuestos conocido. En particular, un contenido general más bajo de relleno puede ser necesario para lograr un aumento dado del rendimiento. Esto es porque la filtración del relleno por el material fibroso con el fin de permanecer en su superficie proporciona una superficie rica en relleno que proporciona las propiedades requeridas, con una concentración de relleno relativamente baja dentro del cuerpo del material fibroso. Esto puede facilitar una mejora de las propiedades sin sacrificar otras propiedades, por ejemplo, aumentar el retardo del fuego sin reducir el rendimiento mecánico.

La distribución del relleno preferentemente sobre la superficie de la capa fibrosa puede permitir el uso de concentraciones de relleno más altas que lo que sería posible con los sistemas tradicionales de relleno de resina, en particular sistemas de resina epoxi. Las realizaciones multilaminadas pueden facilitar el control de la colocación regional de las partículas de relleno dentro de una configuración laminada para permitir la optimización específica del rendimiento del laminado.

Ahora se describirán realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo solamente con referencia a los dibujos acompañantes, en los que:

La figura 1 es un dibujo esquemático de un prepreg de un solo lado para formar un compuesto reforzado con fibra según una primera realización de la presente invención, incluyendo el prepreg una capa de refuerzo de fibra seca y una capa de resina conteniendo una dispersión de partículas de relleno.

La figura 2 es un dibujo esquemático del prepreg de la figura 1 después de que ha fluido resina a parte de la capa de refuerzo de fibra seca durante una etapa inicial de humectación y curado de la resina para formar un compuesto reforzado con fibra.

La figura 3 es un dibujo esquemático del compuesto reforzado con fibra producido a partir del prepreg de la figura 1 después de completar el flujo de resina a la capa de refuerzo de fibra seca en una etapa de humectación de la resina y posterior curado de la misma.

La figura 4 es un dibujo esquemático de un compuesto reforzado con fibra según una segunda realización de la presente invención, habiéndose producido el compuesto a partir de una pila de los prepregs de la figura 1.

Y la figura 5 es una microfotografía de un compuesto reforzado con fibra según una tercera realización de la presente invención.

Con referencia a la figura 1 que ilustra una realización preferida de la presente invención, partículas de relleno inorgánico 2, por ejemplo, de un retardante del fuego, se predispersan en una resina base epoxi-funcional semisólida 4 usando equipo de dispersión mecánica a alta velocidad conocido por los expertos en la técnica. Las partículas de relleno 2 pueden incluir una pluralidad de materiales que proporcionan propiedades diferentes, por ejemplo, un relleno retardante del fuego y un relleno de endurecimiento. Además, se puede añadir aditivos antisedimentación, tal como dióxido de silicio pirógeno, para asegurar que se mantenga una dispersión homogénea durante todo el período de almacenamiento convencional del material antes del uso.

La resina base 4 se mezcla después con un catalizador latente y extrusiona a una película 6 usando tecnología de formación de película de fusión en caliente conocida por los expertos en la técnica. A continuación se aplica una superficie 9 de un refuerzo de fibra seca 8 que se puede hacer de vidrio, carbono, aramida o similar a una superficie 10 de la película de resina precatalizada 6 usando presión ligera para formar un prepreg de resina/fibra 12 con resina en un lado y fibras secas en el lado opuesto. Esto se puede llamar un prepreg de un solo lado, con la capa de resina en un lado de la capa de fibra seca.

El refuerzo de fibra seca 8 puede tener cualquier configuración deseada de las fibras, y puede tener una o varias capas de fibras en la misma orientación o en otra diferente. Cada capa puede incluir fibras unidireccionales, o una hoja tejida o tela.

En el prepreg 12, la cantidad de material de resina en la película 6 está adaptada a la cantidad del refuerzo de fibra seca 8 de modo que, durante la posterior humectación del refuerzo de fibra seca 8 por la resina antes del curado de la resina para hacer el material compuesto, la resina humedece completamente todo el refuerzo de fibra seca 8. La película de resina 6 puede impregnar parcialmente el refuerzo de fibra seca 8 como resultado de la aplicación de presión cuando el refuerzo de fibra seca 8 se aplica a la película de resina precatalizada 6. Alternativamente, puede no haber sustancialmente impregnación del refuerzo de fibra seca 8 por la película de resina 6 y las dos capas del prepreg 12 pueden adherirse por la adherencia inherente de la superficie de la película de resina 6.

Las figuras 2 y 3 muestran diagramas esquemáticos del mecanismo de filtración física de partículas de relleno por las fibras, durante la humectación de las fibras secas por la resina, en la etapa inicial del paso de curado antes del curado final de la resina. La figura 2 representa la resina parcialmente humedeciendo las fibras secas, y la figura 3 representa la humectación completa de las fibras secas por la resina. El paso de curado se puede llevar a cabo usando procesos conocidos, tal como técnicas de moldeo en bolsa de vacío o autoclave.

La figura 2 representa una sola capa de material de prepreg de un solo lado 12 por lo que las partículas de relleno 2 están predispersadas en la película de resina catalizada 4 que se adhiere a la capa de refuerzo de fibra seca 8.

Con referencia a las figuras 2 y 3, durante el paso de curado de la resina, el prepreg 12 se calienta con el fin de reducir suficientemente la viscosidad de la resina base 4 para que la resina 4 pueda fluir a regiones 14 del refuerzo de fibra seca 8 entre las fibras propiamente dichas. Como es conocido en la técnica, la energía superficial de la matriz de resina es tal que tiene lugar suficiente humectación y difusión de la superficie de fibra.

Las partículas de relleno inorgánico 2 tienen un tamaño de partícula, por ejemplo, por molturación, de modo que el diámetro de partícula mínimo, d1 en la figura 1, es más grande que la distancia máxima entre fibras d2. Como conocen los expertos en la técnica, la distancia entre fibras d2 varía dependiendo del refuerzo de fibra. La selección del tipo y de la configuración del refuerzo depende de la aplicación para la que se use el material. Por lo tanto, hay que adaptar la distribución del tamaño de partícula del relleno al refuerzo de fibra seca que se use para una aplicación particular.

Cuando la matriz de resina 4 se calienta para que sea suficientemente móvil para fluir y humedecer el refuerzo de fibra, las partículas de relleno 2 son filtradas físicamente (si d1>>d2) por la capa de refuerzo 8 y no pueden penetrar

en las regiones entre fibras 14. Esto da lugar a una capa macroscópica 16 de matriz de resina reforzada con relleno en la superficie 9 de la capa de refuerzo de fibra 8, como se representa en la figura 3.

La figura 3 ilustra la humectación parcial de la resina durante la etapa inicial de curado, por lo que la película de resina catalizada 4 fluye a la capa de refuerzo de fibra 8 y se humedece y difunde sobre las superficies de fibra. Se evita físicamente que las partículas de relleno 2 penetren en la capa de fibra porque d1>d2.

Al determinar el tamaño de partícula de fibra deseado, es decir, el parámetro d2, para uso con cualquier capa de refuerzo de fibra concreto 8, es importante considerar qué efectos puede tener el manejo y el procesado del material de fibra seca en el parámetro de espaciación de fibras d3, y en consecuencia el valor máximo de d2 para lograr el efecto filtrante deseado. Por ejemplo, si el material de fibra seco se aplica a utillaje que tiene radios agudos, entonces puede producirse cierta difusión de la fibra que podría aumentar el valor efectivo de d2. Si esto no se toma en cuenta, la filtración física de partículas de relleno por las fibras puede no producirse de manera uniforme en todo el laminado curado.

Si se usan catalizadores sólidos en la película de resina 4, su diámetro máximo de partícula deberá ser significativamente menor que la distancia mínima entre fibras d3 para asegurar que no tenga lugar filtración de catalizador. Esto podría dar lugar de otro modo a un material heterogéneamente curado, a causa de la distribución heterogénea del catalizador, y por lo tanto podría dar lugar a una reducción de propiedades como el rendimiento mecánico y la resistencia térmica, a los disolventes y a la corrosión.

Es bien conocido por los expertos en la técnica de materiales compuestos que, en un compuesto de resina reforzado con fibra, para una fracción dada del volumen de las fibras dentro de la matriz de resina hay una separación concreta de las fibras para un radio de fibra dado con el fin de lograr las propiedades mecánicas preferidas. Por lo tanto, para una fracción de volumen y radio de fibra dados se puede estimar la separación teórica de la fibra. Por ejemplo, en una fracción de volumen de las fibras de 55% y un diámetro de fibra de 6 micras, la distancia de separación teórica entre fibras adyacentes es 0,63 micras.

En Hull, (Hull, D. An Introduction to Composite Materials, 1992, Cambridge University Press (0 521 28392 2)) se describe que la disposición ideal para una fracción dada de volumen de fibra, dada por el parámetro V_f, está relacionada con el radio de fibra, r. La separación de las fibras, para un paquete cerrado hexagonal ideal de las fibras, se calculará con la Ecuación 1, donde s es la separación de las fibras, V_f es la fracción de volumen de las fibras con respecto al volumen total de las fibras y la matriz de resina y r es el radio de los filamentos de fibra.

$$s = 2\left[\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3V_f}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right]r \qquad \text{Ecuación 1.}$$

Según un aspecto preferido de la presente invención, las partículas tienen un tamaño que mayor que el parámetro s calculado usando la Ecuación 1 para una fracción de volumen particular de las fibras con respecto al volumen total de las fibras y la matriz de resina y r es el radio de las fibras.

Según las realizaciones preferidas de la presente invención, las fibras tienen típicamente un diámetro de 5 a 25 micras, teniendo típicamente la fibra de vidrio un diámetro de 7 a 21 micras, y teniendo típicamente la fibra de carbono un diámetro de aproximadamente 7 micras. Preferiblemente, las fibras tienen un diámetro de 5 a 25 micras y la mayor parte de las partículas tiene un tamaño de 1 a 10 micras. Para compuestos retardantes del fuego según las realizaciones preferidas de la presente invención, las fibras incluyen típicamente fibra de vidrio o basalto, y típicamente con un diámetro de 10 a 15 micras. Según las realizaciones preferidas de la presente invención, la fracción de volumen de las fibras en la matriz de resina es típicamente de 40 a 60%, más típicamente de 45 a 55%. Esto permite que el laminado sea procesado durante el curado en condiciones de vacío.

Correspondientemente, el tamaño de partícula puede variar dependiendo del diámetro de fibra y la fracción de volumen. Algunos retardantes del fuego conocidos tienen una distribución del tamaño de partícula, por ejemplo, los retardantes del fuego vendido por Albermarl Corporation bajo la marca comercial Martinal, y bajo los nombres de producto OL-111/LE, OL-107/LE y OL-104/LE, tienen una distribución del tamaño de partícula especificada por el fabricante. Otros retardantes del fuego tienen un tamaño de partícula medio especificado por el fabricante, por ejemplo, el retardante del fuego suministrado por Borax Europe Limited bajo la marca comercial Firebrake zb (que tiene un grado estándar y un grado fino).

Consiguientemente, hay que asegurarse de que la mayor parte de las partículas en esa distribución tengan un diámetro más grande que la separación de fibras. En el ejemplo anterior, en una fracción de volumen para las fibras de 55% y un diámetro de fibra de 6 micras, para los que la distancia de separación teórica entre fibras adyacentes

es 0,63 micras, para todos los retardantes del fuego OL-111/LE, OL-107/LE y OL-104/LE, al menos 90% de las partículas tienen un diámetro mayor que esta distancia umbral, y para el Firebrake zb, tanto de grado estándar como fino, tienen un diámetro de partícula medio mayor que dicha distancia umbral.

La figura 3 representa la única capa completamente humedecida y curada de material de prepreg de un solo lado 12. La matriz de resina 4 ha impregnado por completo tanto el refuerzo de fibra 8 como las partículas de relleno 2. Debido a las propiedades de filtración de la capa de refuerzo de fibra, hay una región de concentración de partículas de relleno 2 en la superficie de la capa de refuerzo de fibra.

Una vez que el refuerzo de fibra 8 ha sido impregnado suficientemente por la resina base 4, la temperatura del componente se incrementa a la de la energía de activación de los catalizadores latentes presentes dentro de la matriz de resina. Los catalizadores y aceleradores adecuados para el curado de resinas epoxídicas incluyen diciandiamida, diamino-difenilsulfonas, imidazoles, complejos de boro halogenados, anhídridos ácidos y uronas. Esto da lugar a la catálisis de la homopolimerización de la resina epoxídica bifuncional para formar un material termoestable entrecruzado tridimensional.

El paso de curado de la resina forma el material compuesto reforzado con fibra final.

La configuración de un material de prepreg de un solo lado 12 representada en la figura 1 da lugar a un componente curado que tiene una capa de relleno concentrada 16 en una superficie externa del componente curado. Esto puede ser ventajoso donde se requiere un recubrimiento superficial de material de relleno, por ejemplo, en retardante del fuego o componentes medioambientalmente estables.

Sin embargo, en muchas realizaciones preferidas de la presente invención, el material compuesto reforzado con fibra incluye una pluralidad de capas de refuerzo de fibra. Cuando el prepreg de un solo lado incluyendo la capa de resina y la capa de fibra seca se usa como la capa exterior, o ambas capas exteriores, de una pila de capas múltiples, el material compuesto reforzado con fibra resultante tiene una o ambas superficies ricas en relleno.

Sin embargo, en muchas realizaciones se emplea una pila de prepregs de un solo lado, y el prepreg de un solo lado incluyendo la capa de resina y la capa de fibra seca se usa no solamente como la capa exterior, o ambas capas exteriores, sino también como una o varias capas interiores. Esto proporciona un material compuesto reforzado con fibra que también tiene regiones interlaminares ricas en fibras entre capas de refuerzo de fibra adyacentes.

La figura 4 muestra una sección transversal esquemática de un laminado reforzado con fibra curado 20 que consta de cuatro capas 22, 24, 26, 28 de resina reforzada con fibra. Las capas 30, 32 34 de las partículas de relleno filtradas se concentran en las respectivas regiones entre capas mientras que no hay partículas de relleno en las regiones intracapas 36, 38, 40 que están dominadas por resina epoxi entrecruzada sin relleno reforzada con fibra. Una capa superficial 42 de resina rica en fibra está dispuesta en una superficie del laminado 20.

La presente invención tiene aplicación especial a la fabricación de un material compuesto reforzado con fibra que tiene propiedades retardantes del fuego por la provisión de un relleno retardante del fuego. El relleno retardante del fuego puede situarse selectivamente para proporcionar una concentración de relleno retardante del fuego en las regiones interlaminares y superficiales donde el retardo del fuego tiene que ser más alto (esto es especialmente importante en la superficie que probablemente esté expuesta a las fuentes de ignición/calor). Sin embargo, la concentración de relleno general dentro de las capas estructurales de resina reforzada con fibra se mantiene suficientemente baja para limitar la degradación de las propiedades mecánicas y térmicas del material compuesto reforzado con fibra.

El siguiente Ejemplo no limitador ilustra mejor la presente invención.

Ejemplo 1

Después de la formulación en laboratorio y del trabajo de desarrollo, y pruebas de fuego preliminares, se fabricaron laminados a gran escala que realizan la presente invención. En estos laminados, la fracción de volumen Vf era 46,6% y el diámetro de fibra era 6 micras. El relleno usado en el ejemplo era un retardante del fuego vendido por Albermarl Corporation bajo la marca comercial Martinal, y bajo los nombres de producto OL-104/LE, y el tamaño de partícula del relleno se estimó en aproximadamente 3,3 micras.

La resina epoxi usada era la resina vendida por Gurit (UK) Limited bajo la denominación comercial ST7OFR incluyendo las partículas de relleno retardantes del fuego identificadas anteriormente. Se comprobó el rendimiento térmico y mecánico (temperatura de transición vítrea y resistencia a la cizalladura entre láminas, respectivamente) en estas muestras de laminado, y los resultados se compararon con una muestra de control de ST70 que empleaba el mismo sistema a base de resina epoxi sin relleno retardante del fuego. También se comprobaron paneles según la prueba de fuego de la Norma Británica BS476 Parte 6 y 7.

BS 476-6: Método de prueba para propagación de fuego para productos

Esta prueba proporciona una medición comparativa de una contribución del material al crecimiento del fuego, primariamente para recubrimientos de pared interna y techo. Se comprobaron de tres a cinco especímenes, con dimensiones 225 mm x 225 mm. El espécimen se mantiene verticalmente e introduce en una llama de gas, con aumento de la temperatura del aire en la cámara de prueba y del espécimen medido. Estos se usan para calcular el índice de propagación del fuego, determinando los umbrales del índice si el material está cualificado para el uso.

BS 476-7: Método de prueba para determinar la clasificación de la difusión superficial de la llama de productos

Esta prueba mide la velocidad lateral de difusión de llamas a lo largo de un espécimen vertical. El material recibe una clasificación de Clase 1-4 según su rendimiento. Se comprobaron de seis a nueve especímenes, con dimensiones de 865 mm x 270 mm. La superficie relevante del espécimen se expone a un panel radiante. Se aplica una llama piloto a un extremo del espécimen durante 1 minuto después del inicio de la prueba, y las mediciones de la distancia y el tiempo de difusión de la llama se toman a intervalos predeterminados. La prueba se termina cuando la llama se propaga 825 mm a lo largo del espécimen desde el extremo en el que se aplicó la llama, o después de 10 minutos, lo que tiene lugar primero. Los materiales se clasifican según los criterios de rendimiento detallados en la Tabla 1.

Tabla 1

Criterios de clasificación para BS 476-7				
Clasificación	Difusión de la llama en 1,5 min		Difusión final de la llama	
	Límite (mm)	Límite para un espécimen (mm)	Límite (mm)	Límite para un espécimen (mm)
Clase 1	165	165 + 25	165	165 + 25
Clase 2	215	215 + 25	455	455 + 25
Clase 3	265	265 + 25	710	710 + 25
Clase 4	Excede los límites de la Clase 3			

La figura 5 representa una sección transversal de una sección de laminado curado 30 (que se soporta para análisis fotográfico entre capas opuestas de compuesto encapsulante 32) de una muestra de material compuesto producido según la invención. Las partículas de relleno retardantes del fuego filtradas 34 dentro de una matriz de resina 36 están presentes en capas interlaminares 38, 40 entre capas adyacentes 42, 44, 46 de resina reforzada con fibra y en una capa superficial 48. Las capas 42, 44, 46 de resina reforzada con fibra tienen una región entre capas que no tiene las partículas de relleno retardantes del fuego 34. En este laminado, cada capa consta de un material biaxial, incluyendo una primera capa de fibras uniaxiales de + 45 grados y una segunda capa de fibras uniaxiales de -45 grados. En la figura, las fibras de +45 grados son perpendiculares a la sección transversal. La resina conteniendo las partículas de relleno 34 ha penetrado en intervalos entre las capas de refuerzo y los arrastres de fibra, formando crestas dirigidas hacia arriba y hacia abajo; sin embargo, el efecto filtrante de las fibras se muestra claramente donde hay arrastres de fibra.

Este producto pasó las pruebas de fuego necesarias. Las capas ricas en relleno proporcionaron un alto grado de protección contra el fuego, y las zonas pobres en relleno, que son ricas en resina y por ello es más probable que ardan preferentemente, están protegidas por las capas ricas en fibra. Además, se comprobaron las propiedades mecánicas y los resultados mostraron una reducción despreciable de las propiedades mecánicas en comparación con el sistema de control sin relleno.

Esta invención tiene aplicación por los fabricantes de materiales compuestos para cualquier requisito donde haya que poner rellenos en la superficie y/o las regiones interlaminares de un compuesto reforzado con fibra.

REIVINDICACIONES

1. Un prepreg para fabricar un material compuesto reforzado con fibra, incluyendo el prepreg una capa de fibras secas y una capa de material de resina adherida a una superficie de la capa de fibras secas, teniendo el material de resina una pluralidad de partículas dispersadas en él, teniendo las partículas un tamaño de partícula medio que es mayor que la separación media de fibras de la capa de fibras secas.

2. Un prepreg según la reivindicación 1, donde las partículas incluyen un retardante del fuego.

3. Un prepreg según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la fracción de volumen de las fibras en el prepreg es de 40 a 60%, opcionalmente de 45 a 55%.

4. Un prepreg según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las fibras tienen un diámetro de 5 a 25 micras y la mayor parte de las partículas tiene un tamaño de 1 a 10 micras.

5. Un prepreg según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la capa de material de resina impregna parcialmente la capa de fibras secas o donde la capa de fibras secas y la capa de material de resina se adhieren juntas por la adherencia inherente del material de resina.

6. Un prepreg según cualquier reivindicación anterior, donde las partículas tienen un tamaño que es más grande que el parámetro s, que es una distancia de separación de las fibras, calculada usando la ecuación siguiente

$$s = 2\left[\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3V_f}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right]r$$

donde V_f es la fracción de volumen de las fibras con respecto al volumen total de las fibras y la matriz de resina y r es el radio de las fibras.

7. Un método de fabricar un material compuesto reforzado con fibra, incluyendo el método los pasos de:

(a) proporcionar un prepreg según alguna de las reivindicaciones 1 a 6; y

(b) hacer que la resina fluya a la capa de fibras secas para formar una matriz de resina alrededor de la capa de fibras, filtrando la capa de fibras las partículas dispersadas en la resina para formar una dispersión heterogénea de las partículas dentro de la matriz de resina.

8. Un método según la reivindicación 7, donde la matriz de resina incluye una primera región dispuesta en una superficie de la capa de fibras que tiene una concentración más alta de partículas que una segunda región de la matriz de resina dispuesta dentro de la capa de fibras, opcionalmente donde la primera región es una región superficial de la matriz de resina.

9. Un método según la reivindicación 8, donde al menos dos prepregs están dispuestos en una pila y el material compuesto incluye al menos dos capas de fibras, y la primera región está entre capas de fibras adyacentes.

10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el paso (b) de hacer fluir la resina a la capa de fibras para formar una matriz de resina alrededor de la capa de fibras se lleva a cabo en una fase inicial de un proceso de curado de resina para formar un material compuesto reforzado con fibra.

11. Un material compuesto reforzado con fibra incluyendo una capa de fibras dentro de una matriz de resina, y una pluralidad de partículas dispersadas dentro de la matriz de resina, donde las partículas están dispersadas de forma heterogénea dentro de la matriz de resina y una primera región de la matriz de resina dispuesta en una superficie de la capa de fibras tiene una concentración más alta de partículas que una segunda región de la matriz de resina dispuesta dentro de la capa de fibras; donde las partículas de relleno tienen un tamaño de partícula medio que es mayor que la separación media de fibras de la capa de fibras.

12. Un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 11, donde la primera región es una región superficial de la matriz de resina y/o donde el compuesto incluye al menos dos capas de fibras, y la primera región está entre capas de fibras adyacentes.

13. Un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, donde las partículas de relleno incluyen un retardante del fuego.

14. Un material compuesto reforzado con fibra según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde la fracción de volumen de las fibras en la matriz de resina es de 40 a 60%, opcionalmente de 45 a 55%.

15. Un material compuesto reforzado con fibra según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, donde las fibras tienen un diámetro de 5 a 25 micras y la mayor parte de las partículas tiene un tamaño de 1 a 10 micras.

16. Un material compuesto reforzado con fibra según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, donde las partículas tienen un tamaño que es más grande que el parámetro s, que es una distancia de separación de las fibras, calculada usando la ecuación siguiente

$$s = 2\left[\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3V_f}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right]r$$

donde V_f es la fracción de volumen de las fibras con respecto al volumen total de las fibras y la matriz de resina y r es el radio de las fibras.

17. Un método de fabricar un material compuesto reforzado con fibra, incluyendo el método los pasos de:

(a) proporcionar una capa de fibras secas;

(b) proporcionar una resina que tiene una pluralidad de partículas dispersadas en ella, opcionalmente donde las fibras tienen un diámetro de 5 a 25 micras y la mayor parte de las partículas tiene un tamaño de 1 a 10 micras;

(c) formar una capa de la resina en una superficie de la capa de fibras; y

(d) hacer fluir la resina a la capa de fibras para formar una matriz de resina alrededor de la capa de fibras, filtrando la capa de fibras las partículas dispersadas en la resina para formar una dispersión heterogénea de las partículas dentro de la matriz de resina, opcionalmente donde las fibras en la capa tienen una separación media de partículas y las partículas tienen un tamaño de partícula medio que es mayor que la separación media de fibras de la capa de fibras.

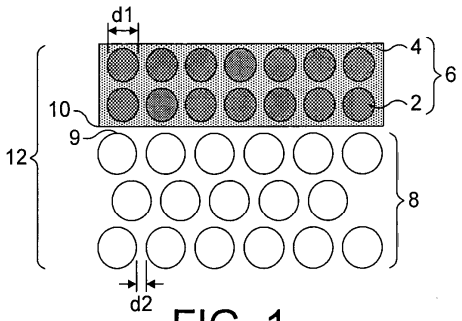

FIG. 1

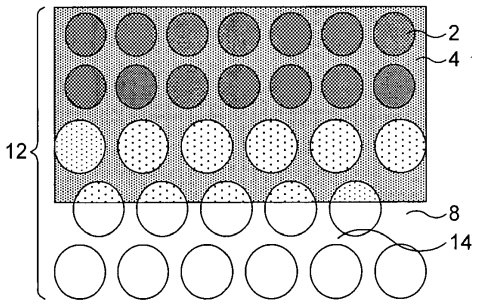

FIG. 2

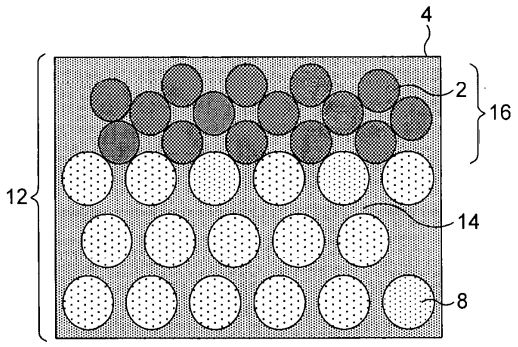

FIG. 3

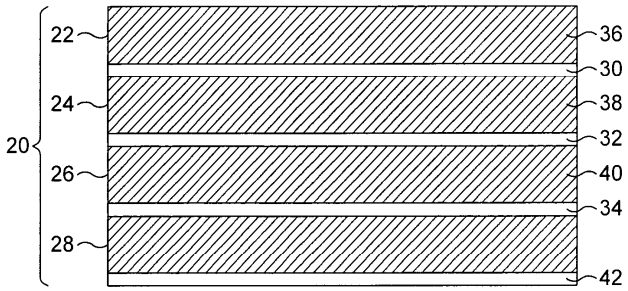
22
24
26
28
20
36
30
38
32
40
34
42

FIG. 4

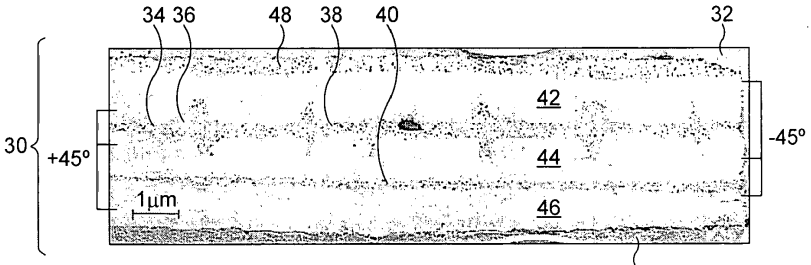
34 36
48
38
40
32
30
+45°
42
44
46
-45°
1µm
32

FIG. 5