

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 117**

51 Int. Cl.:

B29B 15/12 (2006.01)

B29C 70/00 (2006.01)

C04B 35/18 (2006.01)

C04B 35/185 (2006.01)

C04B 35/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/EP2011/073361**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11810826 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2661344**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un componente a partir de un material compuesto reforzado con fibras**

30 Prioridad:

20.12.2010 DE 102010055221

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

24.01.2018

73 Titular/es:

**AIRBUS DEFENCE AND SPACE GMBH (100.0%)
Willy-Messerschmitt-Straße 1
85521 Ottobrunn, DE**

72 Inventor/es:

**WILHELMI, CHRISTIAN;
MACHRY, THAYS y
KOCH, DIETMAR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 651 117 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

Procedimiento para la producción de un componente a partir de un material compuesto reforzado con fibras

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de componentes a partir de material compuesto reforzado con fibras

Antecedentes de la invención

10 El documento JP 2006 077343 A describe un procedimiento orientado a la producción para una estera de fibra de carbono, que se obtiene mediante molturación en húmedo de hebras de fibras de carbono desmenuzadas. El documento EP 1 364 929 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de material compuesto de SiC reforzado con fibras de SiC con resistencia a la rotura elevada. El documento EP 2 213 839 A2 se orienta a un componente cerámico segmentado para un mecanismo propulsor de turbinas de gas. El documento EP 1 798 428 A1 se refiere a un componente compuesto fibroso producido mediante técnica de trenzado. El documento US 5 468 358 A se refiere a un procedimiento para la producción de carbono reforzado con fibras, cerámica o materiales compuestos de matriz metálica, bajo empleo de infiltración electroforética de un ensayo o de un molde previo de 15 fibras aislantes de la electricidad., que están dispuestas en la proximidad de un electrodo objetivo en una suspensión líquida apropiada. El documento WO 99/52838 A1 está orientado a un material compuesto cerámico tenaz, con baja permeabilidad al aire. El documento WO 2008/014858 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de los componentes compuestos fibrosos. C. Georgi et al., "Nanokomposite für die Herstellung oxidischer Matrices keramischer Faserverbundwerkstoffe", Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, N° 34, 10 de Enero de 2003, páginas 623-626 describe la producción de materiales compuestos fibrosos a base de tejidos Nextel™ mediante infiltración electroforética. J. Rahm, "Beitrag zur Herstellung langfaserverstärkter Aluminium-Matrix-Verbundwerkstoffe durch Anwendung der Prepregtechnik", Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen, 20 tomo 28, 11 de Febrero de 2008, páginas 1-197.

25 El empleo del procedimiento de bobinado de hilo para la producción de componentes a partir de materiales reforzados con fibras es conocido. En el citado procedimiento de bobinado de hilo se colocan fibras de refuerzo continuas sobre un cuerpo de apoyo giratorio, la denominada espina. Una vez concluido el procedimiento de bobinado se retira de nuevo la espina.

30 La cerámica compuesta reforzada con fibras comprende fibras largas, que están insertadas en una matriz de cerámica. En el caso de cerámica compuesta oxidica, el material de matriz se genera mediante tratamiento a alta temperatura, es decir, mediante sinterización, a partir de materiales previos. A temperaturas típicamente superiores a 1000°C se produce en este caso una matriz cerámica al óxido porosa.

35 Para obtener las propiedades materiales deseadas, la porosidad de la matriz no debe ser demasiado grande ni demasiado reducida. En el estado de la técnica se muestra que, en el caso de una porosidad demasiado grande puede ser necesario un tratamiento subsiguiente para rellenar los poros presentes con material de matriz adicional al menos en parte. Este tratamiento subsiguiente se denomina también "infiltración".

La porosidad de la matriz depende, entre otras cosas, del tipo de producción del material previo a sinterizar.

La tarea que motiva la presente invención consiste en poner a disposición un procedimiento eficiente, rápido y/o rentable para la producción de componentes de alto valor cualitativo a partir de un material compuesto reforzado con fibras.

40 El problema que motiva la invención se soluciona mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones y en las formas de realización preferentes. La solución consiste, entre otras cosas, en producir los componentes de tal manera que no sea necesario un tratamiento subsiguiente ("infiltración") para la reducción de la porosidad de la matriz. La omisión de este paso de tratamiento subsiguiente tiene, entre otras cosas, el efecto de poner a disposición un procedimiento más rápido y/o más rentable, con propiedades materiales constantes, o 45 preferentemente mejoradas.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un componente a partir de un material compuesto reforzado con fibras.

En una forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende los siguientes pasos, o que está constituido por los siguientes pasos:

- a) impregnación de al menos una fibra preferentemente cerámica;
- b) aplicación de la fibra obtenida en el paso a) sobre un soporte;
- 5 c) congelación del producto obtenido en el paso b);
- d) calentamiento del producto obtenido en el paso c) para la generación de un cuerpo verde;
- e) sinterización del producto obtenido en el paso d), preferentemente tras eliminación del soporte.

En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende los siguientes pasos, o que está constituido por los siguientes pasos:

- 10 a) impregnación de al menos una fibra cerámica continua;
 - b) bobinado de la fibra obtenida en el paso a) sobre un soporte;
 - c) congelación del producto obtenido en el paso b);
 - d) calentamiento del producto obtenido en el paso c) para la generación de un cuerpo verde;
 - e) sinterización del producto obtenido en el paso d), preferentemente tras eliminación del soporte.
- 15 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende los siguientes pasos, o que está constituido por los siguientes pasos:
- a) impregnación de al menos una fibra cerámica al óxido continua;
 - b) bobinado de la fibra obtenida en el paso a) sobre un soporte;
 - c) congelación del producto obtenido en el paso b);
 - 20 d) calentamiento del producto obtenido en el paso c) para la generación de un cuerpo verde;
 - e) sinterización del producto obtenido en el paso d), preferentemente tras eliminación del soporte.

25 El procedimiento según la invención está caracterizado por que las cavidades presentes en el producto respectivo tras el paso d) y/o e) no se deben rellenar con un producto sólido inorgánico, en especial con un óxido metálico, empleándose para la impregnación de la fibra una suspensión acuosa, comprendiendo la citada suspensión acuosa nanopartículas, al menos una carga un un tamaño de partícula de al menos 1 μm , y opcionalmente un agente dispersante. Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite ajustar la porosidad del producto obtenido en el paso e) de modo que no sea necesario un paso de tratamiento subsiguiente para la reducción de la porosidad (infiltración).

30 Para la impregnación de la fibra, en el paso a) se emplea una suspensión acuosa, que forma, tras congelación, un gel que es apropiado para la sinterización tras eliminación de agua (un denominado barro sol-gel). Para la impregnación de la fibra se emplea preferentemente un barro sol-gel acuoso, cerámico. A pesar de un contenido en producto sólido relativamente elevado, el barro sol-gel empleado para la impregnación de la fibra es más bien muy fluido. En el caso del barro sol-gel se trata preferentemente de una suspensión acuosa con una viscosidad 150-250 cP y un contenido en producto sólido de al menos un 65 % en peso.

35 La impregnación de la fibra se efectúa preferentemente en al menos dos pasos. En este caso, la fibra se conduce preferentemente a través de un cilindro de impregnación en cada uno de los pasos, sin sumergir la fibra. Por consiguiente, en cada paso se impregna respectivamente solo una mitad de la fibra (es decir, en cada caso solo un

lado longitudinal de la fibra). Por lo tanto, para impregnar la fibra total son necesarios al menos dos pasos. Mediante este procedimiento, la fibra se impregna, o bien se infiltra con el barro sol-gel por todas partes, o bien por ambos lados y de manera homogénea, de modo que tampoco dentro de la fibra se presentan zonas infiltradas de manera heterogénea o no infiltradas. La cantidad y tipo de barro sol-gel se ajusta preferentemente de modo que la fracción volumétrica de fibra del producto generado en el paso e) asciende al menos a un 20 %.

De modo preferente, la congelación en el paso c) se efectúa lentamente, es decir, se prescinde de una ultracongelación compleja, costosa. Esto tiene el efecto de que, en la congelación de gel, se forman cristales de hielo relativamente grandes, típicamente oblongos. Sorprendentemente se ha mostrado que tales cristales de hielo no reducen, o incluso mejoran en todo caso las propiedades materiales del componente.

10 Algunas de las cerámicas al óxido reforzadas con fibras de óxido accesibles actualmente tienen carbono residual de la fase Si-O-C en la matriz. Este carbono residual constituye un problema termodinámico en especial para aplicaciones a largo plazo. En este momento, en el mercado no existe ningún material, y en especial ningún componente para turbinas de gas, que sea suficientemente termoestable, resistente a oxidación y a largo plazo, y que tenga, por lo tanto, un período de aplicación muy largo.

15 Los componentes producidos según la invención son estables térmicamente, resistentes a oxidación y resistentes a largo plazo. Éstos se pueden emplear en especial en la industria, en la técnica aeroespacial y/o en la aviación.

Descripción de las figuras

20 Las figuras 1a, 1b y 1c muestran secciones transversales ("tipografías") del componente producido en el ejemplo de realización 1 en diferentes aumentos. Las muestras se produjeron con gel de sílice y fibras Nextel™ 610 de la firma 3M, y ciertamente a través de una combinación de procedimientos de bobinado y liofilización. El material tiene 8 capas diferentes y una arquitectura de fibras 0°/90°. Las tipografías se registraron por medio de microscopía óptica (metalografía). En la fig. 1a se puede observar la unión entre las diferentes capas; no se identifica una deslaminación. En la fig. 1b se pueden observar tres capas diferentes; claramente se puede identificar una buena impregnación de las fibras y la matriz cerámica entre las fibras. También en la fig. 1c se puede identificar la impregnación de fibras.

25 La figura 2 muestra un soporte cuadrado que está envuelto con una fibra cerámica impregnada. En el caso del soporte se trata de una herramienta maciza cuadrada de aluminio. La esterilla producida en la envoltura, visible en la figura 2, presenta 8 capas, estando dispuestas secciones de fibra en ángulo de 90° respectivamente, es decir, se formó una estructura de capas con una arquitectura de fibras 0°/90°. En la imagen se puede ver el cuerpo verde obtenido en el ejemplo de realización 1 (es decir, tras secado).

30 La figura 3 muestra el producto obtenido en el ejemplo de realización tras sinterización del cuerpo verde a aproximadamente 1200°C. Para la eliminación del soporte cuadrado que se observa en la figura 2, el cuerpo verde se desmenuzó, o bien se cortó tras la sinterización, es decir, la sinterización se llevó a cabo sin soporte. El cuerpo verde tiene las dimensiones de aproximadamente 230x230 mm, con un grosor de 2,45 mm.

35 La figura 4 muestra esquemáticamente la impregnación de una fibra con el barro sol-gel acuoso, efectuándose la impregnación en dos pasos bajo empleo de dos cilindros de impregnación (es decir, sin inmersión de las fibras) y varios cilindros de desvío. En la forma de realización mostrada se bobina solo con una fibra (1). Como máximo serían posibles 3 fibras. Por lo tanto, del total de 3 bobinas se emplea solo la bobina media (2). En un primer paso, el hilo se conduce a través del primer cilindro de impregnación (4) de un total de dos cilindros de impregnación. El cilindro de impregnación (4) está en contacto con el primer baño de impregnación (3) de un total de dos baños de impregnación. A continuación, el hilo (1) se conduce al segundo cilindro de impregnación a través de cilindros de desvío (5). El hilo impregnado se bobina finalmente sobre el soporte (6). El soporte (6) se hace rotar a través del motor (7).

45 La figura 5 muestra esquemáticamente una forma de realización del procedimiento según la invención. En la parte (1) se pone a disposición la suspensión para la impregnación de la fibra. En la parte (2) se muestra la impregnación (en este caso con inmersión de la fibra) y el bobinado de la fibra. En la parte (3) se pueden observar los cristales de hielo tipo columna, alojados en el material congelado. Tras la fusión de cristales de hielo y la eliminación del agua producida permanecen las cavidades que se pueden ver en la parte (4). Tras la subsiguiente sinterización se produce el material compuesto reforzado con fibras que se puede ver en la parte (5) como tipografía.

50 Descripción detallada de la invención

5 Las cerámicas técnicas convencionales, no reforzadas con fibras, se rompen ligeramente bajo cargas mecánicas o termomecánicas, ya que incluso pequeños defectos de fabricación o arañazos en la superficie pueden ser el comienzo de una grieta. A la propagación de grietas se opone una resistencia apenas muy reducida en cerámicas técnicas no reforzadas con fibras. El frágil comportamiento de rotura resultante de ello dificulta o imposibilita muchas aplicaciones.

El frágil comportamiento de rotura (es decir, la ductilidad insuficiente) se puede reducir mediante inserción de fibras en una matriz. En el caso de aparición de grietas en el material de matriz, las fibras insertadas forman un puente sobre la grieta, que conduce a una resistencia a grietas elevada además de una mejora de la ductilidad.

10 La formación de puentes descrita presupone que la matriz se puede deslizar a lo largo de la fibra, es decir, está unida a las fibras apenas de modo relativamente débil. En el caso del material compuesto reforzado con fibras producido según la invención, esta unión relativamente débil se produce a través de la porosidad de la matriz y/o en caso contrario como huecos generados o capas delgadas entre fibra y matriz.

15 El procedimiento según la invención permite controlar la porosidad de modo que ni el cuerpo verde, ni el producto sinterizado se tengan que tratar subsiguientemente, es decir, los poros, o bien huecos producidos a través de gelificado por congelación y/o sinterización, no se deben rellenar forzosamente.

A continuación se describe detalladamente el procedimiento según la invención, los materiales empleados en este caso, así como el componente producido según la invención.

1. Fibras a emplear

20 En el contexto de la presente invención se indica con “fibras” aquellas fibras que no se destruyen (por ejemplo se queman), o bien no por completo en la sinterización según la invención. Por consiguiente se excluyen fibras que están constituidas exclusivamente o en su mayor parte por material que contiene carbono. En el caso de las fibras se trata preferentemente de fibras cerámicas. En el caso de las fibras según la invención se trata preferentemente de fibras cerámicas al óxido.

25 La longitud de la fibra a emplear depende en especial del tipo de realización del paso b) del procedimiento según la invención.

30 La fibra se bobina preferentemente en el paso b) sobre un soporte. En el caso de empleo del procedimiento de bobinado preferente, en la mayor parte de los casos no debía ser necesario que la fibra presentara una longitud de al menos 2 m. Típicamente, la fibra empleada para el arrollado tiene una longitud de al menos 5 m, o de al menos 10 m. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención se debe entender por “fibra” preferentemente una fibra continua, es decir, un producto que es similar a un hilo y/o a un alambre en su forma.

Es concebible – aunque poco preferente – aplicar la fibra sobre el soporte sin procedimiento de bobinado en el paso b), por ejemplo en forma de una pulpa de fibra. En estos casos, las fibras pueden ser claramente más cortas en todo caso. Por ejemplo son concebibles fibras con una longitud mínima de 0,1 mm, 1 mm, 2 mm, 1 cm, 2 cm, 5 cm, 10 cm, 20 cm, 50 cm u 80 cm.

35 Preferentemente se emplean fibras cerámicas al óxido disponibles comercialmente. Para la producción de tales fibras se hila típicamente una masa para dar una fibra, que se denomina fibra verde tras el secado. Estas fibras verdes se transforman en fibras cerámicas al óxido acabadas mediante el proceso de sinterización según la invención.

40 En el procedimiento según la invención se emplea preferentemente una fibra cerámica, que comprende al menos un óxido metálico y/o un óxido semimetálico. La fibra está constituida preferentemente por óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos al menos en un 90 % en peso, de modo aún más preferente al menos un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso.

45 En el procedimiento según la invención se emplea preferentemente una fibra cerámica, que contiene al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y óxido de boro. En una forma de realización, la fibra está constituida al menos en un 90 % en peso, de modo aún más preferente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 %

en peso por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y/u óxido de boro, como por ejemplo Al_2O_3 , SiO_2 , $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ y $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

5 En una forma de realización preferente se emplea una fibra de óxido de aluminio, que está constituida al menos en un 95 % en peso, de modo más preferente al menos en un 98 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 99 % por Al_2O_3 .

10 En otra forma de realización preferente se emplea una fibra cerámica que comprende entre un 60 y un 90% en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 40 % en peso de SiO_2 . En otra forma de realización preferente se emplea una fibra cerámica que comprende entre un 70 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 30 % en peso de SiO_2 . En una forma de realización especialmente preferente se emplea una fibra cerámica que comprende entre un 80 y un 90 % en peso de Al_2O_3 , y correspondientemente entre un 10 y un 20 % en peso de SiO_2 .

Por ejemplo entran en consideración las fibras disponibles en el mercado a base de óxido de aluminio y óxido de silicio, que aún contienen adicionalmente óxido de boro y óxido de circonio en parte.

15 En una forma de realización preferente se emplean fibras de óxido de aluminio. Las fibras de óxido de aluminio disponibles en el comercio están constituidas típicamente por Al_2O_3 al menos en un 99 % en peso. Las fibras de mullita disponibles comercialmente son fibras de óxido mixto, que contienen de manera típica aproximadamente un 71,8 % en peso de Al_2O_3 y aproximadamente un 28,2 % en peso de SiO_2 , o aproximadamente un 77,2 % en peso de Al_2O_3 y aproximadamente un 22,8 % en peso de SiO_2 .

20 En una forma preferente de realización de la presente invención se emplean las fibras disponibles bajo el nombre comercial Nextel™ de la firma 3M™. En este caso se trata de fibras de óxido metálico continuas, policristalinas, que se producen por medio de tecnología sol-gel.

En el ámbito de la presente invención se pueden emplear todas las fibras adquiribles bajo el nombre comercial Nextel™. A éstas pertenecen en especial Nextel™ 312, Nextel™ 440, Nextel™ 550, Nextel™ 610 y Nextel™ 720. Preferentemente se emplea Nextel™ 610 y/o Nextel™ 720.

25 Nextel™ 610 es una fibra de óxido metálico continua policristalina con un diámetro de filamento de 10 a 12 μm y un tamaño de cristal de menos de 500 nm, que está constituida por Al_2O_3 en más de un 99 % en peso.

La fibra adquirible comercialmente Nextel™ 720 es una fibra de óxido metálico continua policristalina con un diámetro de filamento de 10 a 12 μm y un tamaño de cristal de menos de 500 nm, que está constituida por Al_2O_3 en un 85 % en peso y por SiO_2 en un 15 % en peso. Nextel 720 comprende también mullita como tipo de cristal, además de alfa Al_2O_3 .

30 Nextel™ 550 es una fibra de óxido metálico con un 73 % en peso de Al_2O_3 y un 27 % en peso de SiO_2 .

Nextel™ 440 es una fibra de óxido metálico con un 70 % en peso de Al_2O_3 , un 28 % en peso de SiO_2 y un 2 % en peso de B_2O_3 .

Nextel™ 312 es una fibra de óxido metálico constituida por un 62 % en peso de Al_2O_3 , un 24 % en peso de SiO_2 y un 14 % en peso de B_2O_3 .

35 Vetrotex distribuye una fibra que comprende un 60 % en peso de SiO_2 , un 25 % en peso de Al_2O_3 , un 9 % en peso de CaO y un 6 % en peso de MgO .

2. Puesta a disposición del barro sol-gel

El componente a producir comprende fibras que están insertadas en una matriz porosa.

40 Para la puesta a disposición de la matriz, entre secciones de fibra paralelas y/o superpuestas se aplica un barro sol-gel, que forma un gel en la congelación.

Según la invención, ésto se consigue mediante impregnación de las fibras con una suspensión acuosa apropiada. Según la invención, la impregnación de la fibra se efectúa antes de la aplicación de la fibra sobre el soporte.

Según la invención, para la impregnación de la fibra se emplea una suspensión acuosa, que forma un gel en la congelación. En este caso se trata típicamente de una suspensión coloidal, en especial de un barro sol-gel. Se excluyen aquellas suspensiones que no forman gel en la congelación.

- 5 La suspensión acuosa empleada para la impregnación comprende típicamente al menos un tipo de nanopartículas. Las nanopartículas comprenden preferentemente al menos un óxido metálico y/u óxido semimetálico. Las nanopartículas contenidas en la suspensión están constituidas por óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos al menos en un 90 % en peso, de modo aún más preferente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso.
- 10 En una forma de realización preferente, las nanopartículas comprenden al menos un elemento seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y óxido de boro. Las nanopartículas están constituidas al menos en un 90 % en peso, de modo aún más preferente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso, por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y/u óxido de boro, como por ejemplo Al_2O_3 , SiO_2 y $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.
- 15 De modo especialmente preferente se emplea óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y/u óxido de boro en nanopartículas.
- 20 En el caso más preferente, para la impregnación de la fibra se emplea una suspensión acuosa, que comprende sol de sílice coloidal. En una forma de realización, la suspensión acuosa empleada para la impregnación comprende partículas de SiO_2 con un diámetro de menos de 100 nm, preferentemente con un diámetro de menos de 50 nm, de modo aún más preferente con un diámetro de menos de 30 nm, y del modo más preferente con un diámetro de aproximadamente 20 nm.
- 25 En una forma de realización, la suspensión acuosa empleada para la impregnación comprende el sol de sílice Nexsil 20, disponible por la firma Nyacol. El sol de sílice citado comprende aproximadamente un 40 % en peso de partículas de SiO_2 con un diámetro de partícula de aproximadamente 20 nm.
- 30 En una forma de realización, la suspensión empleada para la impregnación comprende más de un 5 % en peso de nanopartículas, preferentemente más de un 10 % en peso de nanopartículas, y del modo más preferente más de un 15 % en peso de nanopartículas.
- En otra forma de realización, la suspensión empleada para la impregnación comprende entre un 5 % en peso y un 50 % en peso de nanopartículas, preferentemente entre un 5 % en peso y un 40 % en peso de nanopartículas, y de modo aún más preferente entre un 5 % en peso y un 30 % en peso de nanopartículas, y del modo más preferente entre un 10 % en peso y un 30 % en peso de nanopartículas.
- Adicionalmente a las nanopartículas, la suspensión empleada para la impregnación comprende al menos una carga con un tamaño de partícula de al menos 1 μm , preferentemente con un tamaño de partícula de al menos 2 μm , y del modo más preferente una carga con un tamaño de partícula entre 1 μm y 5 μm .
- 35 La carga comprende preferentemente al menos un óxido metálico y/u óxido semimetálico. La carga está constituida por óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos al menos en un 90 % en peso, de modo aún más preferente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso.
- 40 En una forma de realización preferente, la carga comprende al menos un elemento seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y óxido de boro. La carga está constituida preferentemente al menos en un 90 % en peso, de modo aún más preferente al menos en un 95 %, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso, por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y/u óxido de boro, como por ejemplo Al_2O_3 , SiO_2 , $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1\text{SiO}_2$ y $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.
- 45 En una forma de realización se emplea una carga que está constituida por Al_2O_3 al menos en un 95 % en peso, de modo aún más preferente al menos en un 98 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 99 % en peso.
- En una forma de realización preferente se emplea en general una carga puramente inorgánica, que comprende entre un 60 % en peso y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 40 % en peso de SiO_2 . En otra forma de realización preferente se emplea en general una carga puramente inorgánica, que comprende entre un 70 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 30 % en peso de SiO_2 . En una forma de realización especialmente preferente se emplea en general una carga puramente inorgánica, que comprende entre un 70 y un 80 % en peso de Al_2O_3 y correspondientemente entre un 20 y un 30 % en peso de SiO_2 .

De modo especialmente preferente se emplea una carga que comprende un silicato, es decir, una carga de silicato. En este caso es especialmente preferente un silicato insular, en especial mullita.

5 En una forma de realización preferente, la suspensión empleada para la impregnación comprende una carga de silicato, preferentemente el producto disponible comercialmente Mullite 21113 de la firma Reimbold & Strick. El citado producto comprende un 75,2 % en peso de Al_2O_3 y un 24,5 % en peso de SiO_2 , con un tamaño de partícula de aproximadamente 3 μm .

La suspensión acuosa comprende preferentemente más de un 30 % en peso de carga, de modo más preferente más de un 40 % en peso, y del modo más preferente entre un 50 y un 80 % en peso de carga.

10 En la producción de la suspensión empleada para la impregnación se puede indicar la adición gradual de la carga bajo empleo de un mezclador.

Según la invención, la suspensión empleada para la impregnación presenta un contenido en producto sólido relativamente elevado. Sin embargo, para obtener una suspensión empleable para la impregnación, a la suspensión empleada para la impregnación se añade adicionalmente un agente dispersante de modo preferente.

15 El agente dispersante es un agente de licuefacción, que posibilita la producción de barro con contenidos en producto sólido elevados. La acción licuante del agente dispersante se basa típicamente en una interacción electroquímica entre los grupos funcionales del agente dispersante y la superficie de las partículas de producto sólido. En algunos casos, las partículas de producto sólido se envuelven con el agente dispersante, mediante lo cual las partículas se apantallan, lo que conduce en último término a un descenso de la viscosidad en el barro. En algunas formas de realización, el agente dispersante comprende un compuesto que contiene carbono, como por ejemplo un ácido carboxílico, un polímero y/o un polímero iónico.

20

En una forma de realización preferente, la suspensión empleada para la impregnación comprende el producto Dolapix PC21 o Dolapix CE64, ambos disponibles en la firma Zschimmer & Schwarz.

25 La suspensión empleada para la impregnación presenta preferentemente un contenido en producto sólido de al menos un 65 % en peso, preferentemente de al menos un 70 % en peso, y del modo más preferente un contenido en producto sólido en el intervalo de un 75 a un 85 % en peso.

A pesar de un contenido en producto sólido relativamente elevado, la suspensión empleada para la impregnación es más bien fluida. Por lo tanto, la cantidad de adición de agente dispersante necesaria depende, entre otras cosas, del contenido en producto sólido y de la viscosidad deseada. La suspensión empleada para la impregnación comprende típicamente entre un 0,1 y un 1,5 % en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 1,0 % en peso.

30 La viscosidad de la suspensión empleada para la impregnación asciende típicamente a 50 hasta 500 cP, preferentemente a 100 hasta 300 cP, y del modo más preferente a 150 hasta 250 cP. Si no se indica lo contrario, todos los datos de viscosidad en la presente solicitud de patente se refieren a datos que se midieron en un viscosímetro Brookfield con número de husillo 3, a una velocidad de 10 rpm y a una temperatura de $19^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$.

35 Tras adición de las nanopartículas, de la carga, y en caso dado del agente dispersante, puede ser apropiado añadir adicionalmente agua desionizada hasta que se alcance la viscosidad deseada.

3. Impregnación de fibras

40 La impregnación de fibras se efectúa preferentemente en al menos dos pasos. En este caso, la fibra no se sumerge en la suspensión empleada para la impregnación. Sorprendentemente, más bien se ha mostrado ventajoso impregnar la fibra por medio de un cilindro de impregnación solo en una mitad, o bien en un lado, en un primer paso. En este caso, solo se impregna el lado inferior de la fibra (en sentido longitudinal), que está en contacto con el cilindro de impregnación.

45 Para la impregnación subsiguiente del lado superior de la fibra, ésta se puede hacer girar con uno o varios cilindros de desvío. En un segundo paso, la otra mitad de la fibra (es decir, el lado de la fibra no impregnado en el primer paso) se pone en contacto con un cilindro de impregnación, para impregnar también esta mitad. Este procedimiento se muestra esquemáticamente en la figura 4. Este procedimiento más costoso, de dos etapas, tiene la ventaja de que la fibra se impregna de modo homogéneo y completo, frente al procedimiento de impregnación de una etapa.

Aunque es claramente preferente el procedimiento de impregnación de dos etapas por medio de cilindros de impregnación, el paso de impregnación se puede llevar también de otro modo en una forma de realización menos preferente. Por ejemplo es concebible la inmersión de la fibra, la impregnación de una etapa por medio de cilindros de impregnación sin inmersión de las fibras, o la impregnación en tres o más pasos.

- 5 Para la determinación de la cantidad de agente de impregnación aplicada (barro/suspensión sol-gel) se pesa una fibra con una longitud determinada antes y después del paso de impregnación. El aumento de peso de la fibra ocasionado por el paso de impregnación asciende típicamente a un 1 hasta un 200 % en peso. El aumento de peso de la fibra ocasionado por el paso de impregnación asciende preferentemente a un 100 hasta un 180 %, de modo más preferente a un 120 hasta un 160 %, y del modo más preferente a un 130 hasta un 150 %.
- 10 Algunas de las fibras disponibles comercialmente están provistas de un revestimiento que contiene carbono, que comprende típicamente un polímero que contiene carbono. En una forma de realización menos preferente, el material que contiene carbono se elimina antes del paso de impregnación de la fibra, por ejemplo mediante combustión. No obstante, preferentemente no se elimina el material que contiene carbono antes de la impregnación. En el proceso de sinterización, el revestimiento que contiene carbono no eliminado se oxida/calcina, y de este modo se produce entre la matriz y la fibra un hueco y/o capa que favorece el deslizamiento de la matriz sobre las fibras.
- 15

4. Aplicación de la fibra sobre un soporte

En el paso b) del procedimiento según la invención, la fibra impregnada se aplica sobre un soporte. En este caso se genera una esterilla que está constituida por la fibra impregnada (véase la figura 2).

- 20 Cualquier tipo de aplicación que posibilite la generación de la citada esterilla es empleable en principio. No obstante, para la producción de componentes tridimensionales, se ha mostrado ventajoso bobinar la fibra impregnada sobre el soporte. Los procedimientos de bobinado apropiados son conocidos por el especialista.

- 25 Típicamente, durante el bobinado el soporte se mueve de modo que las fibras se sitúan en estrecha yuxtaposición y forman de este modo una esterilla cohesiva. El movimiento del soporte se efectúa preferentemente a través de un robot de bobinado. Algunos robots de bobinado permiten el arrollado simultáneo de 2, 3 o más fibras, lo que posibilita una clara aceleración del procedimiento de bobinado. En el comercio se encuentran disponibles robots de bobinado apropiados, por ejemplo en KUKA Roboter GmbH.

La esterilla generada a través del procedimiento de bobinado puede estar constituida por una o varias capas de fibra. Si la esterilla está constituida solo por una capa, ésta se denomina habitualmente "preimpregnado".

- 30 Según la invención se bobinan preferentemente varias capas de fibras. El procedimiento de bobinado se puede llevar a cabo de modo que se produzca una esterilla con un apilado unidireccional. Preferentemente, las secciones de fibra superpuestas no presentan disposición paralela. Las secciones de fibra superpuestas en la esterilla están dispuestas más bien en un ángulo de 0° a 90°. El procedimiento de bobinado se realiza preferentemente de modo que las secciones de fibra superpuestas en la esterilla formen un ángulo de 0°, 15°, 20°, 30°, 45°, 50°, 60°, 70°, 80° o 90°. Es preferente un ángulo de 90°.

- 35 El tipo y la forma del soporte se determinan mediante el componente a generar, pero, por lo demás, no están limitados ulteriormente. En el caso del soporte se trata preferentemente de un cuerpo de apoyo, que reproduce la forma del componente a generar. El cuerpo de apoyo rota típicamente, de modo que se produce, por ejemplo, un componente simétrico de rotación.

5. Gelificación por congelación

- 40 Para la generación del cuerpo verde se congeló el soporte envuelto con la fibra impregnada, es decir, se enfrió el mismo a menos de 0°C. Esto se efectúa típicamente sin secado previo de la esterilla que se encuentra sobre el soporte.

- 45 La formación de un gel mediante congelación se llama "gelificación por congelación" en el estado de la técnica. Según la invención, en la congelación se forma un gel que comprende los productos sólidos contenidos en la suspensión empleada para la impregnación. En la congelación se forma preferentemente un gel, que comprende las nanopartículas y partículas de carga contenidas en la suspensión empleada para la impregnación.

Antes de la congelación, las nanopartículas están distribuidas uniformemente en la suspensión empleada para la impregnación. Si se congela un barro sol-gel, se producen cristales de hielo que expulsan las nanopartículas del

agua en su crecimiento. En este caso, las nanopartículas se unen entre sí y también con la carga. Estas uniones ya no se desprenden si los cristales de hielo se funden y se extrae el agua. Por lo tanto, mediante la congelación de la esterilla y la gelificación del barro sol-gel presente en la misma se genera un cuerpo verde estable dimensionalmente, que se puede sinterizar en un paso de procedimiento ulterior.

5 En el estado de la técnica se enseña que la gelificación por congelación se debe efectuar rápidamente, a modo de ejemplo bajo empleo de nitrógeno líquido. Sorprendentemente, ahora se ha mostrado que es ventajoso llevar a cabo lentamente este proceso de congelación, y en general a temperaturas que se sitúan por encima del punto de ebullición de nitrógeno líquido. Por lo tanto, preferentemente no se lleva a cabo una ultracongelación. El resultado de esta congelación lenta es el crecimiento relativamente lento de los cristales de hielo. Esto tiene la ventaja de que la porosidad del material se produce distribuida de manera uniforme y homogénea y, debido a los poros producidos de este modo, la matriz está unida a las fibras de manera relativamente débil, de modo que la energía de rotura corre a lo largo de la fibra.

15 En el procedimiento según la invención, el proceso de congelación se lleva a cabo típicamente con tal lentitud, que se forman cristales de hielo oblongos, típicamente cristales de hielo en forma de varilla o en forma de columna. Esto se consigue no empleándose ningún refrigerante líquido, en especial no empleándose nitrógeno líquido. Se ha mostrado que es ventajoso poner el soporte envuelto con la fibra impregnada en un refrigerador/congelador durante un tiempo apropiado.

20 El paso de congelación se lleva a cabo preferentemente de modo que la temperatura de congelación a obtener se alcanza se obtiene preferentemente como pronto después de 1 hora, preferentemente como pronto después de 2 o 3 horas, y del modo más preferente como pronto después de 4 horas.

La esterilla se enfría típicamente a una temperatura entre -100°C y 0°C , preferentemente a una temperatura entre -70°C y 0°C , o -70°C y -15°C , y del modo más preferente a una temperatura entre -50°C y -15°C .

6. Puesta disposición del cuerpo verde

25 Para la puesta a disposición del cuerpo verde, que se sinteriza a continuación, la esterilla congelada en el paso previo se descongela y se calienta. El objetivo es la fusión de los cristales de hielo y la eliminación de agua mediante evaporación, o bien vaporización.

La puesta en práctica de este proceso de secado depende, así como el paso de congelación, del tamaño y tipo de componente a generar.

30 En general se calienta a una temperatura entre 30°C y 100°C , preferentemente a una temperatura entre 30°C y 80°C , y del modo más preferente entre 40°C y 70°C . En ciertas formas de realización puede ser conveniente llevar a cabo este proceso de calentamiento bajo presión reducida, o incluso bajo vacío. No obstante, el citado proceso de calentamiento se lleva a cabo preferentemente a presión normal.

35 Tras extracción del agua se producen cavidades donde se hallaban previamente los cristales de hielo. La suspensión empleada para la impregnación de las fibras se selecciona de modo que éstos poros/cavidades se conserven al menos en parte también tras extracción del agua. Por consiguiente, tras el paso de secado se produce un cuerpo verde estable dimensionalmente.

40 Ventajosamente, tras el paso de secado se elimina el soporte, o bien el cuerpo de apoyo, ya que la sinterización del cuerpo verde sería menos ventajosa en presencia del soporte. Según la forma del soporte puede ser necesario cortar, o separar de otro modo el cuerpo verde en determinados puntos. En caso dado, el cuerpo verde se corta para obtener la forma deseada del componente a producir.

El cuerpo verde obtenido de este modo se sinteriza en un paso subsiguiente.

7. Sinterización del cuerpo verde

En general se denomina cuerpo verde a una pieza bruta no calcinada, que se puede elaborar aún fácilmente. Típicamente, el cuerpo verde tiene ya la forma del componente deseado.

45 Para obtener la resistencia deseada, el cuerpo verde se debe sinterizar. En el caso de la sinterización se trata de un calentamiento a temperaturas que se sitúan típicamente bajo la temperatura de fusión de las sustancias a sinterizar. En el caso de este calentamiento, las sustancias en forma de partículas se mezclan y/o se unen entre sí.

No obstante, en contrapartida a la fusión, en este caso no se funden sustancias de partida, o no se funden todas las sustancias de partida.

5 El procedimiento según la invención permite mantener la temperatura por debajo de lo habitual durante la sinterización. De este modo, las fibras cerámicas al óxido empleadas típicamente no se deterioran, o no en gran medida. Tras la sinterización, las fibras se pueden identificar aún en la vista seccional (véase las figuras 1a, 1b y 1c), es decir, se ha producido un material compuesto reforzado con fibras longitudinales, preferentemente cerámico.

La sinterización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de menos de 1800°C, preferentemente a menos de 1500°C. La sinterización se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperaturas de 1000°C a 1300°C, preferentemente en un intervalo de temperaturas de 1100°C a 1250°C.

10 En la sinterización del cuerpo verde, la tasa de calefacción se sitúa preferentemente en un intervalo de 0,1°C a 50°C por minuto, y en el caso más preferente asciende a unos 2°C por minuto.

El calentamiento se efectúa típicamente en al menos un paso de temperatura ambiente a la temperatura máxima deseada.

El tiempo de residencia depende de las dimensiones del cuerpo verde, y puede ascender a hasta 10 horas.

15 Después se enfría, preferentemente con una tasa de enfriamiento en el intervalo de 1°C a 50°C por minuto. La tasa de enfriamiento asciende preferentemente a unos 5°C por minuto.

Típicamente, la sinterización no se efectúa en atmósfera de gas de protección (es decir, no bajo exclusión de oxígeno molecular), ya que el cuerpo verde a sinterizar no comprende, o comprende apenas muy poco material carbonado en la mayor parte de los casos.

20 8. Propiedades del material compuesto reforzado con fibra

25 El procedimiento según la invención se distingue por que el componente producido tras la sinterización presenta la porosidad deseada, es decir, por que no es necesario ningún paso adicional para la reducción de la porosidad. Por consiguiente, las cavidades contenidas en el cuerpo verde y/o en el producto sinterizado no se tienen que rellenar. En contrapartida, en el estado de la técnica se enseña que el relleno de cavidades con un producto sólido inorgánico, como por ejemplo con un óxido metálico, puede ser indispensable.

La porosidad del componente sinterizado puede ser típicamente un 1 a un 20 % menor que la porosidad de componentes que se produjeron con procedimientos comparables.

30 El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente de modo que la porosidad del producto sinterizado presenta menos de un 40 %, preferentemente menos de un 35 %, y de modo aún más preferente de menos de un 35 %. En una forma de realización preferente, la porosidad asciende aproximadamente a un 30 % o menos, y se sitúa preferentemente en el intervalo de un 25 a un 35 %.

35 Si no se indica lo contrario, en la presente solicitud de patente, todos los datos relativos a porosidad se refieren a valores que se pueden medir con intrusión de mercurio. Este procedimiento de intrusión de mercurio es conocido por el especialista, y se basa en que el mercurio no rellena espontáneamente los poros presentes debido a su elevada energía superficial. Por el contrario, el mercurio se debe impeler en el material poroso mediante presión. Esto se efectúa con el instrumento de intrusión de mercurio (como por ejemplo Pascal 140, Fisons Instruments). Con presión creciente, el mercurio penetra primero en los poros más gruesos, después en los poros menores. Durante la medida se aplica en primer lugar una presión de 0,0001 a 4 bar, después de 1 a 400 bar.

40 La porosidad del componente sinterizado obtenido se puede manipular/controlar mediante el ajuste del contenido en producto sólido, o bien del contenido en agua de la suspensión empleada para la impregnación. Además, las proporciones de componentes de producto sólido de la suspensión y los parámetros de procedimiento empleados en la congelación, el secado, y sobre todo también en la sinterización, influyen sobre la porosidad del producto obtenido.

45 El procedimiento se lleva a cabo típicamente de modo que la fracción de volumen de fibra del producto obtenido en el paso e) asciende al menos a un 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% o 50%, y preferentemente al menos a un 25 %.

Se puede influir sobre la proporción volumétrica de fibra a alcanzar mediante los siguientes parámetros de procedimiento: contenido en producto sólido de la suspensión empleada para la impregnación; masa de suspensión que está presente en el cuerpo verde bobinado, aún no desecado (y ésta se determina a su vez, por ejemplo, mediante velocidad de bobinado, cantidad de suspensión sobre cilindro de impregnación, etc.). Para la determinación experimental de la proporción volumétrica de fibra, el especialista dispone, entre otros, de los siguientes valores: masa de fibra (antes y después de impregnación, o bien antes y después de la aplicación sobre el soporte); masa por superficie del preimpregnado desecado; otros parámetros, en todo caso teóricos, como por ejemplo densidad del barro y de las fibras. Alternativamente, el especialista puede determinar la proporción volumétrica de fibra en la pantalla del ordenador a través de programas de valoración ópticos.

9. Empleo del componente producido según la invención

El procedimiento según la invención es apropiado en especial para la producción de componentes estables térmicamente, resistentes a oxidación y resistentes a largo plazo.

Los componentes producidos según la invención se pueden emplear, a modo de ejemplo, en aviación o en técnica aeroespacial. Con el procedimiento según la invención se pueden emplear en especial: componentes para turbinas de gas (en turbinas de aviones especiales, pero también turbinas de gas estacionarias), radome (para misiles teledirigidos), componentes de cámara de combustión (motor), propulsores (motores), sistemas de protección térmica y componentes para la técnica energética.

La combinación de procedimientos sol-gel con procedimientos de bobinado según la invención posibilita en especial la producción económica de componentes a partir de material compuesto reforzado con fibras, en especial de componentes de cerámica al óxido reforzada con fibras oxidicas. Esta ruta posibilita además el empleo de diversas geometrías y arquitecturas de fibras. El procedimiento permite la producción de componentes con una matriz cerámica al óxido, típicamente basada en mullita, y con ello una matriz exenta de carbono, lo que posibilita nuevas aplicaciones objetivo.

Otras ventajas de los materiales producidos según la invención son estabilidad a la oxidación, resistencia al deslizamiento, resistencia térmica, resistencia/estabilidad termomecánica, ventajas electromagnéticas, así como el peso típicamente reducido.

10. Definiciones

En el contexto de la presente invención, se entiende por "fibra" preferentemente una fibra continua, es decir, un producto que es similar a un hilo y/o a un alambre en su forma.

En el contexto de la presente invención se indica con "fibras" aquellas que no se destruyen (por ejemplo se calcinan), o al menos no completamente, completamente en el sinterizado según la invención. Se excluyen fibras que están constituidas exclusivamente o en más de un 50 % en peso por material que contiene carbono.

En el contexto de la presente invención, una "fibra cerámica" es una fibra que está constituida al menos en un 90 % en peso por material inorgánico. Una "fibra cerámica" es preferentemente una fibra que está constituida al menos en un 95 % en peso por material inorgánico. Del modo más preferente, una "fibra cerámica" es una fibra que está constituida al menos en un 98 % en peso por material inorgánico.

Según la definición, "material inorgánico" no contiene átomos de carbono.

En el contexto de la presente invención, una "fibra cerámica al óxido" es una fibra que está constituida al menos en un 90 % en peso por compuestos de oxígeno inorgánicos y/o sales inorgánicas que contienen óxido. Una "fibra cerámica al óxido" es una fibra que está constituida al menos en un 95 % en peso por compuestos de oxígeno inorgánicos y/o sales inorgánicas que contienen óxido. Del modo más preferente, una "una fibra cerámica al óxido" es una fibra que está constituida al menos en un 98 % en peso por compuestos de oxígeno inorgánicos y/o sales inorgánicas que contienen óxido. En una forma de realización preferente, con "compuestos de oxígeno inorgánicos y/o sales inorgánicas, que contienen óxido" se indica óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de boro, óxido de circonio y mezclas de los mismos.

En el contexto de la presente invención, "impregnación" significa recubrimiento, revestimiento o humectación de una superficie (en especial de una fibra y/o sus filamentos aislados) con una suspensión acuosa, típicamente coloidal, que forma en gel en la congelación, siendo apropiado el gel para la sinterización tras eliminación de agua. En el contexto de la presente invención, "impregnación" significa preferentemente recubrimiento, revestimiento o humectación de una superficie (en especial de una fibra y/o sus filamentos aislados) con una suspensión acuosa,

5 cuya proporción de producto sólido está constituida por material inorgánico al menos en un 75 % en peso, preferentemente al menos en un 85 %, y del modo más preferente al menos en un 90 % en peso. En el contexto de la presente invención, "impregnación" significa de modo más preferente recubrimiento, revestimiento o humectación de una superficie (en especial de una fibra y/o sus filamentos aislados) con una suspensión acuosa, cuya proporción de producto sólido está constituida por compuestos de oxígeno inorgánicos y/o sales inorgánicas que contienen
10 óxido al menos en un 75 % en peso, preferentemente al menos en un 85 %, y del modo más preferente al menos en un 90 % en peso. En el contexto de la presente invención, "impregnación" significa del modo más preferente recubrimiento, revestimiento o humectación de una superficie (en especial de una fibra y/o sus filamentos aislados) con una suspensión acuosa, cuya proporción de producto sólido está constituida por óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de boro y/u óxido de circonio al menos en un 75 % en peso, preferentemente al menos en un 85 %, y del modo más preferente al menos en un 90 % en peso.

15 En el contexto de la presente invención, una "esterilla" es una estructura plana textil, como se emplea típicamente para el refuerzo en materiales compuestos de fibras. Una esterilla está constituida por varias capas de filamentos aislados o fibras dispuestos en paralelo (los denominados rovings de fibras). Las capas en el primer paso de fabricación no están unidas entre sí. Existen esterillas de una capa, de dos capas y de varias capas. La orientación de capas se indica en grados.

20 En el contexto de la presente invención, "presión normal" significa que la presión del aire dominante no se aumenta ni se reduce, es decir, la presión del aire dominante en el lugar no se modifica por parte del experimentador. Por lo tanto, en algunos casos se puede equiparar "presión normal" a la presión media del aire atmosférico al nivel del mar (101325 Pa = 1013,25 hPa).

11. Formas de realización preferentes

La presente invención se orienta en especial a las siguientes formas de realización preferentes:

1. Procedimiento para la producción de un componente a partir de material compuesto reforzado con fibra, que comprende los pasos:
 - 25 a) impregnación de al menos una fibra preferentemente cerámica;
 - b) aplicación de la fibra obtenida en el paso a) sobre un soporte;
 - c) congelación del producto obtenido en el paso b);
 - d) calentamiento del producto obtenido en el paso c) para la generación de un cuerpo verde;
 - e) sinterización del producto obtenido en el paso d), preferentemente tras eliminación del soporte,
 - 30 caracterizado por que las cavidades presentes tras el paso d) y/o e) no se rellenan con un producto sólido inorgánico, en especial no con un óxido metálico, empleándose para la impregnación de la fibra una suspensión acuosa, comprendiendo la suspensión acuosa nanopartículas, al menos una carga con un tamaño de partícula de al menos 1 μm , y opcionalmente un agente dispersante.
2. Procedimiento según la forma de realización 1, caracterizado por que el producto obtenido en el paso e) presenta una porosidad de menos de un 40 %, preferentemente de menos de un 35 %, y de modo aún más preferente de aproximadamente un 30 % o menos, y/o por que la porosidad se sitúa preferentemente en el intervalo de un 25 a un 35 %.
3. Procedimiento según la forma de realización 1 o 2, caracterizado por que, en el caso de la fibra, se trata de una fibra continua con una longitud preferentemente de al menos 2 metros, y/o de una fibra cerámica.
- 40 4. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 3, caracterizado por que, en el caso de la fibra, se trata de una fibra cerámica al óxido, que presenta preferentemente una longitud de al menos 2 metros.
5. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 4, caracterizado por que la fibra comprende al menos un óxido metálico, óxido semimetálico y/o óxido no metálico, preferentemente seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y óxido de boro.

6. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 5, caracterizado por que la fibra está constituida al menos en un 90 % en peso, preferentemente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso por óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos.
- 5 7. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 6, caracterizado por que la fibra está constituida al menos en un 90 % en peso, preferentemente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y/o óxido de boro.
8. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 7, caracterizado por que la fibra está constituida al menos en un 90 % en peso, preferentemente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso por Al_2O_3 y/o SiO_2 .
- 10 9. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 8, caracterizado por que, dass la fibra comprende entre un 60 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 40 % en peso de SiO_2 , preferentemente entre un 70 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 30 % en peso de SiO_2 , y del modo más preferente entre un 80 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 20 % en peso de SiO_2 .
- 15 10. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 9, caracterizado por que la fibra está constituida al menos en un 95 % en peso, más preferentemente al menos en un 98 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 99 % en peso por mulita.
11. Procedimiento según las formas de realización 10, caracterizado por que la mulita tiene la fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ o $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$.
- 20 12. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 8, caracterizado por que la fibra está constituida al menos en un 95 % en peso, de modo más preferente al menos en un 98 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 99 % en peso por Al_2O_3 .
13. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 12, caracterizado por que la fibra está revestida con un material que contiene carbono, preferentemente con un polímero que contiene carbono.
- 25 14. Procedimiento según la forma de realización 13, caracterizado por que el material que contiene carbono no se elimina antes de la impregnación.
15. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 14, caracterizado por que en el paso a) se emplea para la impregnación de la fibra una suspensión acuosa, preferentemente una suspensión coloidal, que forma un gel en la congelación en el paso c).
- 30 16. Procedimiento según la forma de realización 15, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende nanopartículas, preferentemente SiO_2 en forma de nanopartículas.
17. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 16, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende partículas de SiO_2 , que presentan un diámetro de menos de 50 nm, preferentemente de menos de 30 nm.
18. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 17, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende sol de sílice coloidal.
- 35 19. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 18, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende más de un 5 % en peso, preferentemente más de un 10% en peso, y del modo más preferente más de un 15 % en peso de nanopartículas.
- 40 20. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 19, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende entre un 5 % en peso y un 50 % en peso, preferentemente entre un 5 % en peso y un 40 % en peso, de modo aún más preferente entre un 5 % en peso y un 30 % en peso, y del modo más preferente entre un 10 % en peso y un 30 % en peso de nanopartículas.
21. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 20, caracterizado porque la suspensión acuosa comprende al menos una carga.

22. Procedimiento según la forma de realización 21, caracterizado por que la carga presenta un tamaño de partícula de al menos 1 μm y preferentemente a lo sumo 5 μm .
- 5 23. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 22, caracterizado por que la carga comprende al menos un óxido metálico, óxido semimetálico y/o óxido no metálico, seleccionado preferentemente a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y óxido de boro.
24. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 23, caracterizado por que la carga está constituida al menos en un 90 % en peso, preferentemente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso por óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos.
- 10 25. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 24, caracterizado por que la carga está constituida al menos en un 90 % en peso, preferentemente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y/o óxido de boro.
26. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 25, caracterizado por que la carga está constituida al menos en un 90 % en peso, preferentemente al menos en un 95 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 98 % en peso por Al_2O_3 y/o SiO_2 .
- 15 27. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 26, caracterizado por que la carga comprende entre un 60 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 40 % en peso de SiO_2 , preferentemente entre un 70 y un 90 % en peso de Al_2O_3 y entre un 10 y un 30 % en peso de SiO_2 , y del modo más preferente entre un 70 y un 80 % en peso de Al_2O_3 y entre un 20 y un 30 % en peso de SiO_2 .
- 20 28. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 27, caracterizado por que la carga está constituida al menos en un 95 % en peso, más preferentemente al menos en un 98 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 99 % en peso por mulita.
29. Procedimiento según las formas de realización 28, caracterizado por que la mulita tiene la fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ o $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$.
- 25 30. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 26, caracterizado por que la carga está constituida al menos en un 95 % en peso, más preferentemente al menos en un 98 % en peso, y del modo más preferente al menos en un 99 % en peso por Al_2O_3 .
31. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 30, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende más de un 30 % en peso de carga, preferentemente más de un 40 % en peso de carga.
- 30 32. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 31, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende más de un 60 % en peso de carga, preferentemente más de un 70 % en peso de carga, y comprende preferentemente entre un 50 % en peso y un 80 % en peso de carga.
33. Procedimiento según una de las formas de realización 21 a 32, caracterizado por que la carga se añade gradualmente en la producción de la suspensión.
- 35 34. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 33, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende al menos un agente dispersante.
35. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 34, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende como agente dispersante un compuesto que contiene carbono, como por ejemplo un ácido carboxílico.
36. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 35, caracterizado por que la suspensión acuosa comprende entre un 0,1 y un 1,5 % en peso de agente dispersante.
- 40 37. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 36, caracterizado por que la suspensión acuosa presenta una viscosidad de 100-300 cp, preferentemente de 150-250 cP.

38. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 37, caracterizado por que la suspensión presenta un contenido en producto sólido de al menos un 65 % en peso, preferentemente de al menos un 70 % en peso, , y del modo más preferente un contenido en producto sólido en el intervalo de un 75-85 % en peso.
- 5 39. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 38, caracterizado por que en el paso a) se emplea un barro sol-gel para la impregnación de la fibra.
40. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 39, caracterizado por que la impregnación de la fibra en el paso a) se efectúa en al menos dos pasos, y preferentemente bajo empleo de al menos 2 baños.
41. Procedimiento según la forma de realización 40, caracterizado por que la impregnación de la fibra se efectúa de modo que, por paso, se humecta (o bien se impregna) respectivamente solo un lado longitudinal de la fibra.
- 10 42. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 41, caracterizado por que la fibra no se sumerge durante la impregnación.
43. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 42, caracterizado por que se emplea al menos un cilindro de impregnación para la impregnación de la fibra.
- 15 44. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 43, caracterizado por que el aumento de peso de la fibra, provocado mediante el paso de impregnación a), asciende a un 1 hasta un 200 %, preferentemente a un 100 hasta un 180 %, o a un 120 hasta un 160 %, y del modo más preferente a un 130 hasta un 150 % en peso.
45. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 44, caracterizado por que la fibra impregnada se bobina sobre el soporte en el paso b), preferentemente con ayuda de un robot de bobinado.
- 20 46. Procedimiento según la forma de realización 45, caracterizado por que se genera una esterilla de fibras impregnadas mediante el procedimiento de bobinado.
47. Procedimiento según la forma de realización 46, caracterizado por que la esterilla comprende varias capas.
48. Procedimiento según una de las formas de realización 46 a 47, caracterizado por que la esterilla comprende un apilado unidireccional.
- 25 49. Procedimiento según una de las formas de realización 46 a 48, caracterizado por que las secciones de fibra superpuestas en la esterilla están dispuestas en un ángulo de 0° a 90°.
50. Procedimiento según una de las formas de realización 46 a 49, caracterizado por que las fibras superpuestas en la esterilla están dispuestas en un ángulo de aproximadamente 90°.
51. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 50, caracterizado por que el soporte en el paso b) es preferentemente un cuerpo de apoyo giratorio.
- 30 52. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 51, caracterizado por que en el paso c) se forma un gel.
53. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 52, caracterizado por que en el paso c) se forman cristales de hielo, que son preferentemente oblongos.
- 35 54. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 53, caracterizado por que en el paso c) no se emplea agente refrigerante líquido, en especial nitrógeno líquido.
55. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 54, caracterizado por que en el paso c) se enfría a una temperatura entre -100°C y 0°C, preferentemente a una temperatura entre -70°C y 0°C o -70°C y -15°C, y del modo más preferente a una temperatura entre -50°C y -15°C.

56. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 55, caracterizado por que el paso c) se lleva a cabo de modo que el producto obtenido en el paso b) obtiene la temperatura de congelación a alcanzar como pronto después de 1 hora, preferentemente como pronto después de 2, 3 o 4 horas.
57. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 56, caracterizado por que en el paso d) se calienta a una temperatura entre 30°C y 100°C, preferentemente a una temperatura entre 30°C y 80°C, y del modo más preferente entre 40°C y 70°C, y/o el paso d) se lleva a cabo a presión normal.
58. Procedimiento según la forma de realización 57, caracterizado por que la temperatura objetivo se mantiene al menos 1 hora, preferentemente al menos 2 horas.
59. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 58, caracterizado por que en el paso d) se elimina agua.
60. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 59, caracterizado por que el paso d) se lleva a cabo a presión normal o a una presión de menos de 1 bar.
61. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 60, caracterizado por que las cavidades presentes tras el paso d) no se rellenan con un producto sólido inorgánico, en especial con un óxido metálico.
62. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 61, caracterizado por que la sinterización en el paso e) se lleva a cabo a una temperatura de menos de 1800°C, preferentemente de menos de 1500°C, y la temperatura se sitúa preferentemente en el intervalo de 1000°C a 1300°C.
63. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 62, caracterizado por que la sinterización del cuerpo verde en el paso e) se efectúa con una tasa de calefacción en el intervalo de 0,1 -50°C/minuto, de modo preferente aproximadamente 2°C/minuto, en al menos un paso de temperatura ambiente a una temperatura máxima de 1500°C, seguida preferentemente de un tiempo de residencia a la temperatura máxima, que puede ascender hasta a 10 horas dependiendo de las dimensiones del cuerpo verde, seguido de un enfriamiento con una tasa de enfriamiento en el intervalo preferentemente de 1 a 50°C/minuto, de modo especialmente preferente aproximadamente 5°C/minuto.
64. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 63, caracterizado por que la sinterización en el paso e) se lleva a cabo sin gas de protección en presencia de oxígeno.
65. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 64, caracterizado por que las cavidades presentes tras la sinterización no se rellenan con un producto sólido inorgánico, en especial con un óxido metálico.
66. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 65, constituido por los pasos a) a e) y la puesta a disposición de la suspensión empleada en el paso a).
67. Empleo de una suspensión acuosa según una de las formas de realización 15 a 38 en un procedimiento sol-gel, preferentemente según una de las formas de realización 1 a 66.

12. Ejemplo de realización 1

A continuación se describe la producción de un componente a partir de material compuesto reforzado con fibra cerámica al óxido. Las muestras se produjeron con sol de sílice y fibras Nextel™ 610 de la firma 3M™, y precisamente a través de una combinación de procedimientos de bobinado y gelificación por congelación. El material tiene 8 capas diferente y una arquitectura de fibra 0°/90°.

Para la producción de una suspensión con 100 partes en peso se mezclaron aproximadamente 40 partes en peso de sol de sílice Nexil 20 de la firma Nyacol con aproximadamente 0,5 partes en peso de Dolapix CE64 de la firma Zschimmer & Schwarz. La suspensión se agitó mecánicamente a continuación con un agitador de la firma IKA. A continuación se añadieron de este modo tantas partes en peso de Mullite 21113 de la firma Reibold & Strick zugefügt, para obtener en total 100 partes en peso. Se añadió Mullite 21113 en diez pasos, a un intervalo de 3 minutos respectivamente bajo agitación, para impedir que se formaran aglomerados.

En caso necesario, se pudo añadir adicionalmente agua desionizada a la suspensión producida para la regulación de la viscosidad. No obstante, esto no se realizó en el ejemplo de realización 1.

5 A continuación se introdujo la suspensión producida en una botella de plástico, que contenía aproximadamente en un cuarto la altura de bolitas de ZrO_2 con un diámetro de 1 mm. A continuación se hizo girar mecánicamente la botella de plástico durante 9 horas.

Impregnación

Como fibra se empleó Nextel 610 de la firma 3M. La fibra se impregnó en dos pasos por medio de dos cilindros de impregnación, y a continuación se arrolló sobre un soporte.

10 Para la determinación de la cantidad de material de impregnación empleado se pesó 1 m de fibra antes y después de la impregnación. Antes de la impregnación, el peso ascendía aproximadamente a 0,0033165 g/cm de fibra de tipo Nextel 610. Tras la impregnación, el peso ascendía aproximadamente a 0,008 g/cm de fibra. Por lo tanto, el aumento de peso porcentual ascendía aproximadamente a un 140 %.

Procedimiento de bobinado

15 Se empleó como soporte una herramienta de material macizo de aluminio, con las dimensiones 240x240 mm. La herramienta se puede observar en la figura 2.

20 Para el bobinado se empleó un robot de bobinado de la firma KUKA Roboter GmbH. El robot de bobinado empleado permite bobinar una, dos o tres fibras simultáneamente. El bobinado simultáneo de varias fibras tiene como consecuencia la aceleración del procedimiento de bobinado. En el ejemplo de realización se bobinó con solo una fibra, y el robot de bobinado se ajustó de modo que las fibras entraban sobre el soporte entraban en contacto entre sí.

Proceso de congelación

Tras el bobinado se introdujo en el congelador el soporte con la esterilla formada sobre el mismo. La temperatura del congelador se ajustó a $-18^{\circ}C$. Se dejó el soporte con la esterilla bobinada en éste durante un intervalo de tiempo de 2-4 horas.

25 A continuación se secó el soporte con la esterilla durante 24 horas a una temperatura de aproximadamente $60^{\circ}C$ en atmósfera normal. A tal efecto se introdujo el soporte con la esterilla en un horno de secado. Se empleó un horno de aire circulante.

Sinterización

30 Antes de la sinterización se eliminó el soporte. A tal efecto hubo que cortar el cuerpo verde. En el presente ejemplo se cortaron placas con una dimensión de 230x230mm (véase la figura 3). A continuación se sinterizó en atmósfera normal a una temperatura de aproximadamente $1200^{\circ}C$. La tasa de calefacción ascendía a $2^{\circ}C/min$, la tasa de enfriamiento ascendía a $5^{\circ}/min$, el tiempo de residencia ascendía a 3 horas.

Propiedades materiales del producto final

35 La porosidad del producto sinterizado ascendía aproximadamente a un 30 % en el ejemplo de aplicación 1. Se determinó experimentalmente la porosidad a través de intrusión de mercurio.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de un componente a partir de material compuesto reforzado con fibra, que comprende los pasos:
- a) impregnación de al menos una fibra preferentemente cerámica;
 - 5 b) aplicación de la fibra obtenida en el paso a) sobre un soporte;
 - c) congelación del producto obtenido en el paso b);
 - d) calentamiento del producto obtenido en el paso c) para la generación de un cuerpo verde;
 - e) sinterización del producto obtenido en el paso d), preferentemente tras eliminación del soporte,
- 10 caracterizado por que las cavidades presentes tras el paso d) y/o e) no se rellenan con un producto sólido inorgánico, en especial no con un óxido metálico, empleándose para la impregnación de la fibra una suspensión acuosa, comprendiendo la suspensión acuosa nanopartículas, al menos una carga con un tamaño de partícula de al menos 1 μm , y opcionalmente un agente dispersante.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fibra es una fibra continua, cerámica, que comprende al menos un óxido metálico, seleccionado preferentemente a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, aluminoborosilicato y óxido de boro.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la fibra está revestida con un material que contiene carbono, y el citado material que contiene carbono no se elimina antes de la impregnación.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, para la impregnación de la fibra, se emplea una suspensión coloidal.
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 4, caracterizado por que la suspensión comprende partículas de SiO_2 con un diámetro de menos de 50 nm, una carga de silicato con un tamaño de partícula de 1 a 5 μm , y un agente dispersante, tratándose preferentemente de mullita en forma de partículas en el caso de la carga de silicato.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, 4 o 5, caracterizado por que la suspensión presenta un contenido en producto sólido de al menos un 65 % en peso, preferentemente de al menos un 70 % en peso, y del modo más preferente un contenido en producto sólido en el intervalo de un 75-85 % en peso.
- 25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la impregnación de la fibra se efectúa en al menos 2 pasos, preferentemente bajo empleo de al menos un cilindro de impregnación sin inmersión de la fibra.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la fibra impregnada se arrolla en el paso b) para la generación de una esterilla sobre un cuerpo de apoyo, preferentemente giratorio, y caracterizado por que las secciones de fibra superpuestas en la esterilla están dispuestas preferentemente en ángulo de 0° a 90° respectivamente.
- 30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en el paso c) se enfría a una temperatura entre -100°C y 0°C, preferentemente a una temperatura entre -70°C y 0°C o -70°C y -15°C, y del modo más preferente a una temperatura entre -50°C y -15°C.
- 35 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el paso c) se lleva a cabo de modo que el producto obtenido en el paso b) alcanza la temperatura de congelación a obtener como pronto después de 1 o 2 horas, preferentemente como pronto después de 3 horas.
- 40 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el producto obtenido en el paso e) presenta una porosidad de menos de un 40 %, preferentemente de menos de un 35 %, y de modo aún más preferente de aproximadamente un 30 % o menos, y/o la porosidad se sitúa preferentemente en el intervalo de un 25

a un 35 %; y/o caracterizado por que la proporción volumétrica de fibra del producto obtenido en el paso el asciende al menos a un 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% o un 50% beträgt, y preferentemente al menos a un 25%.

5 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que en el paso d) se calienta a una temperatura entre 30°C y 100°C, preferentemente a una temperatura entre 30°C y 80°C, y del modo más preferente entre 40°C y 70°C, y/o por que el paso d) se lleva a cabo a presión normal.

13.- Empleo de una suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 o 4a 6 en un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

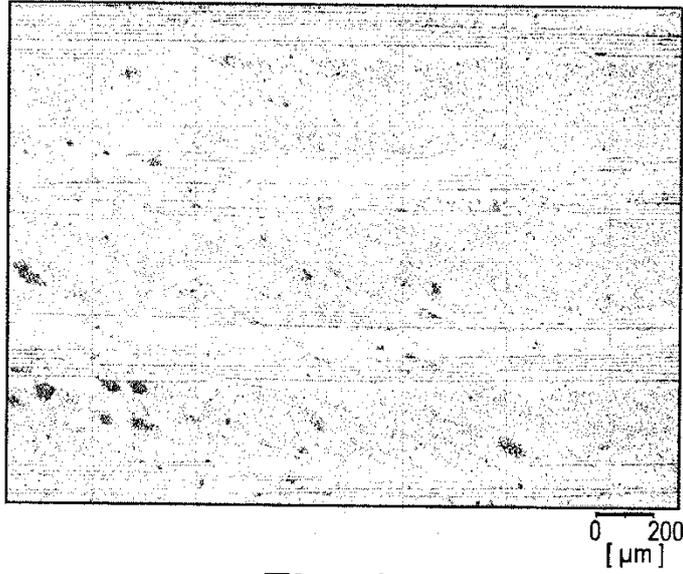


Fig. 1a

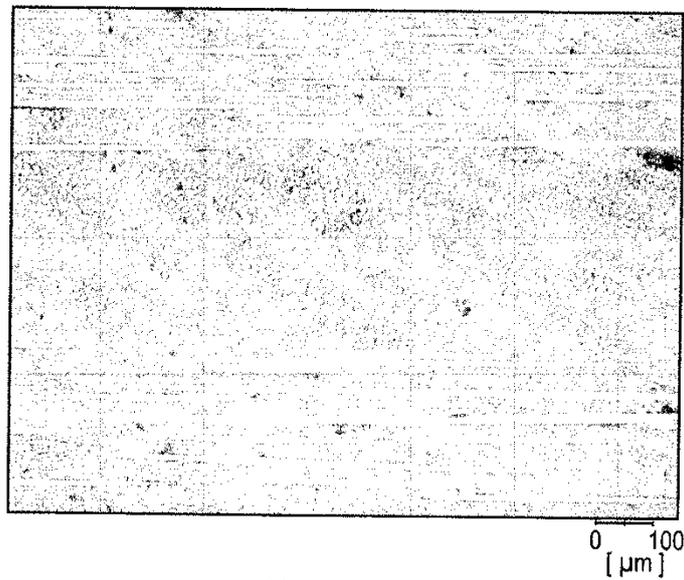


Fig. 1b

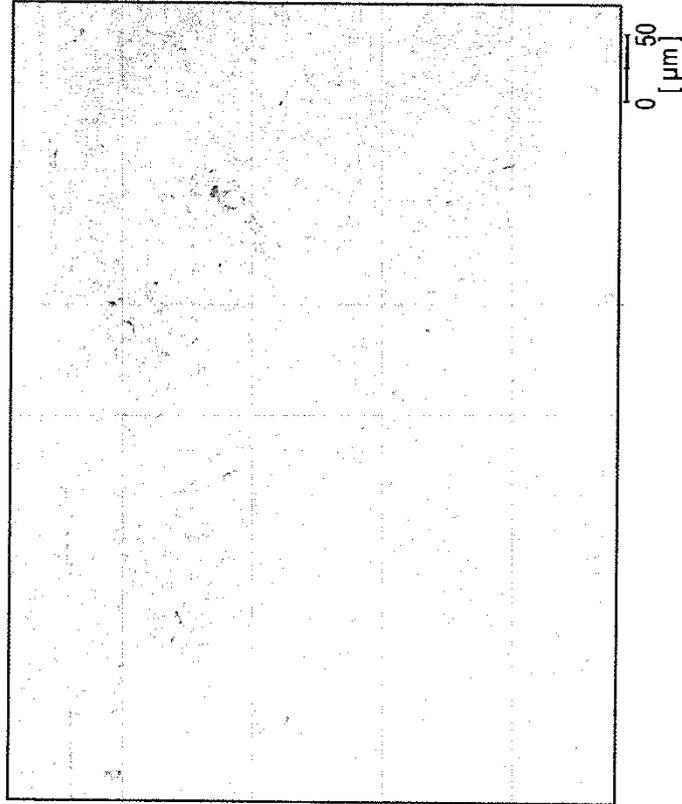


Fig. 1c

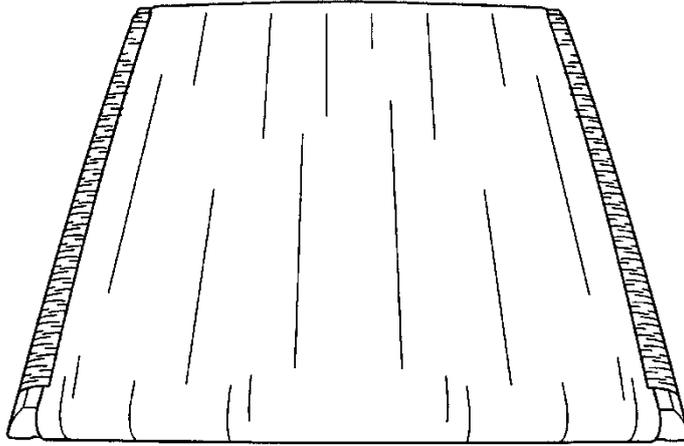


Fig. 2

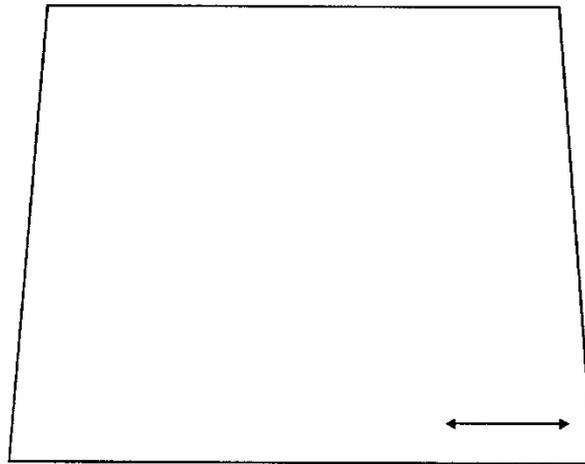


Fig. 3

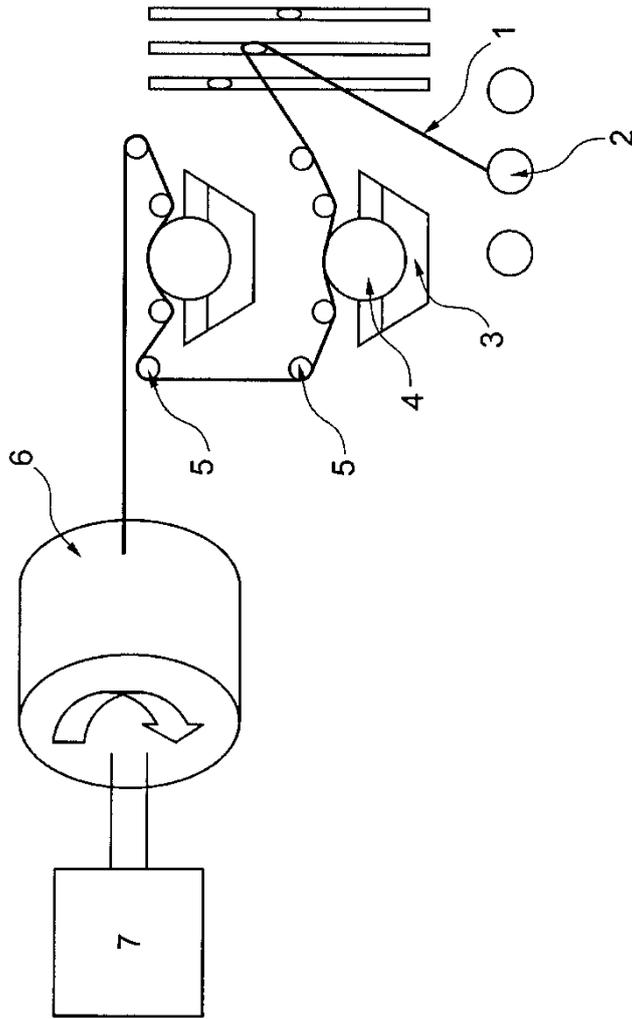


Fig. 4

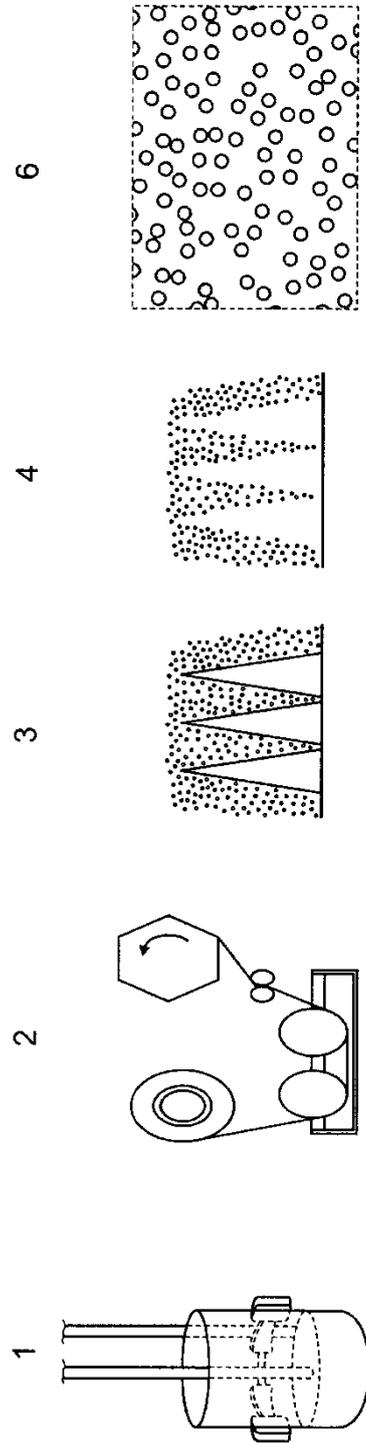


Fig. 5