



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 657 491

51 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01) B32B 18/00 (2006.01) B32B 27/12 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01) B32B 5/16 (2006.01) D04H 3/00 (2012.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 07.03.2005 PCT/US2005/007364

(87) Fecha y número de publicación internacional: 14.09.2006 WO06096170

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.03.2005 E 05784263 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 29.11.2017 EP 1858696

(54) Título: Matriz adhesiva termoplástica de nailon que tiene un espesor uniforme y laminados composites formados a partir de la misma

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **05.03.2018**

(73) Titular/es:

SPUNFAB, LTD. (100.0%) 175 MUFFIN LANE CUYAHOGA FALLS, OH 44223, US

(72) Inventor/es:

KEUCHEL, KENNETH y KEUCHEL, HERBERT

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Matriz adhesiva termoplástica de nailon que tiene un espesor uniforme y laminados composites formados a partir de la misma

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención

10

15

20

35

40

45

50

55

La presente invención se refiere a un laminado de composites formado a partir de una matriz adhesiva polimérica. Todas estas matrices están producidas a partir de un polímero termoplástico, poco absorbente de humedad de nailon y de mezclas del mismo con uno o más de otros polímeros termoplásticos poco absorbentes de la humedad. La matriz adhesiva polimérica objeto encuentra utilidad en particular en la formación de un laminado de compuestos multicapa que comprende fibras de refuerzo inorgánicas u orgánicas, tal como fibras de carbono o vidrio. Tal laminado multicapa incluye un composite que comprende una o más capas de la matriz adhesiva polimérica que comprende un polímero de nailon poco absorbente de humedad, una resina aglutinante orgánica compatible tal como una resina epoxi y una matriz de fibras de refuerzo, tal como un tejido de fibra de carbono o una malla de vidrio. Tal composites multicapa pueden usarse, por ejemplo, en la fabricación de fuselajes o partes de avión, cascos y partes de barco y armazones y partes de automóviles.

Descripción de la técnica anterior

Los materiales termoendurecibles y termoplásticos reforzados tienen una amplia aplicación en, por ejemplo, en la industria aeroespacial, naval, automotora, industrial/química y de bienes deportivos. Una o más resinas termoendurecibles se impregna en el material fibroso de refuerzo antes del curado, mientras las resinas aún tienen poca viscosidad. Los materiales termoplásticos normalmente son más difíciles de impregnar en el material de refuerzo porque normalmente muestran una mayor viscosidad. Tales materiales reforzados con fibra que se fabrican en primer lugar impregnando el material reforzado con fibra con una resina adecuada se denominan "productos preimpregnados". A continuación dos o más productos preimpregnados se consolidan normalmente para formar un laminado de composites multicapa.

La consolidación de los productos preimpregnados normalmente es necesaria para retirar vacíos que resultan normalmente de la limitada capacidad de la resina aglutinante de impregnación en desplazar aire en el manojo de fibras de refuerzo, remolcar, enhebrar o entramar, durante el procedimiento usado para impregnar las fibras con la resina aglutinante. Las capas impregnadas de productos preimpregnados se consolidan normalmente usando calor y presión, o calor y vacío, tal como mediante moldeado de bolsa de vacío y compactado en un autoclave. La etapa de consolidación ha requerido generalmente la aplicación de presión o vacío muy elevado a una muy elevada temperatura, por períodos de tiempo relativamente largos. Como alternativa, la matriz de fibra preimpregnada puede trocearse o peletizarse y a continuación usarse en un procedimiento de extrusión o moldeado, con o sin otros materiales o refuerzos poliméricos, para proporcionar artículos extrusionados o moldeados reforzados.

Las composiciones de resina aglutinante se han calentado, suspendido, mezclado o diluido con disolventes, plastificantes u otros materiales de bajo peso molecular, para reducir la viscosidad de la composición de resina aglutinante antes de que se use para impregnar el material fibroso de refuerzo. Estos procedimientos tienen graves inconvenientes, tales como costes de procedimientos adicionales significantes, en particular con una matriz de fibra de carbono de base de bajo peso y la necesidad de desechar el diluyente.

En el caso de calentar la resina aglutinante termoplástica a una temperatura en la cual su viscosidad en lo suficientemente baja para la impregnación satisfactoria de las fibras de refuerzo, el tiempo de permanencia de la resina en la zona de calentamiento a menudo resulta en la degradación de la resina aglutinante. De forma adicional, el peso molecular de la resina aglutinante termoplástica puede necesitar mantenerse inferior que el deseado para facilitar la etapa de impregnación. Finalmente, tal y como se ha indicado anteriormente, los procedimientos para impregnar una resina aglutinante termoplástica en una matriz de fibras de refuerzo han requerido una consolidación que requiere mucho tiempo de los productos preimpregnados a elevada temperatura y presión, para maximizar la resistencia física y otras propiedades físicas y para minimizar la desgasificación durante los procedimientos de acabado posteriores. La desgasificación durante la consolidación normalmente resulta en vacíos dentro del laminado de composites y frecuentemente causa el microcraqueo o la delaminación prematura. La desgasificación durante la etapa de revestimiento tiende a causar punteado o soplado en el sustrato o revestimiento, resultando en una superficie desigual. El documento de patente de EE.UU. 6.656.316 propone un procedimiento para abordar algunos de estos problemas mediante el calentamiento de la matriz de fibras de refuerzo a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de la resina aglutinante de refuerzo para facilitar la consolidación y minimizar los vacíos.

Un procedimiento propuesto para reducir costes para la producción de un producto preimpregnado útil para proporcionar laminados de composites con alta resistencia es coser el laminado de producto preimpregnado multicapa con un hilo, para consolidar, de este modo, el laminado (véase documento de patente de EE.UU. 6.599.610). Como alternativa, también se ha propuesto pinchar el laminado de producto preimpregnado para conseguir resultados similares (véase documento de patente 5.740.593). La acción mecánica de coser o pinchar fibras de refuerzo, especialmente aquellas que tienen un módulo alto, romperá una parte bastante grande de estas

fibras de módulo alto puesto que son relativamente quebradizas.

5

10

15

20

45

55

60

En el procedimiento de superponer fibras para la producción de estructuras de laminados de composites, a menudo es necesario unir previamente las capas de fibras en una orientación preferente, tal como una orientación aleatoria. Una capa ligera de un velo adhesivo térmico puede usarse para mantener las fibras juntas y puede aplicarse calor para fijar las fibras de refuerzo en su lugar.

El documento de patente de los Estados Unidos n.º 6.503.856 desvela láminas de fibras de carbono que incluyen un material polimérico adhesivo adherido directamente sobre una o más superficies de la red de fibras de carbono. El material adhesivo puede ser en la forma de un velo fibroso, una película microporosa o un patrón discontinuo de adhesivo. La capa de adhesivo está formada preferentemente de un material adhesivo que es capaz de ser formado en una estructura fibrosa, pero puede ser un adhesivo o bien termoplástico o bien termoendurecible. Los adhesivos desvelados y preferentes son poliolefinas, en particular polipropileno amorfo. Para unos resultados óptimos, las capas de fibras de carbono desveladas incluyen adicionalmente una o más capas adicionales para intercalas la capa adhesiva entre la capa adicional y la red de fibras de carbono. La capa adicional es preferentemente un material de cañamazo formado a partir de un hilado revestido de polímero termoplástico, tal como hilado o malla de vidrio revestida con oleofina.

Después del calentamiento y fijación del laminado de fibras de refuerzo, es común usar una resina aglutinante orgánica de baja viscosidad para impregnar y fluir a través de la estructura de laminado. El curado de la resina aglutinante proporciona un producto preimpregnado rígido o semirígido estable, con alta resistencia, en el cual las fibras de refuerzo están incorporadas. Un ejemplo de tal producto preimpregnado estable se desvela en el documento de patente de EE.UU. 6.475.596. La fibra de carbono producto preimpregnado puede ser tela, cintas o velos no tejidos que se han pre-impregnado con un termoendurecible u otra resina polimérica. La capa de fibra de carbono es preferentemente una tela tejida formada primariamente o completamente a partir de módulos altos, fibras de refuerzo. El curado de estos laminados se lleva a cabo típicamente en una temperatura elevada, un entorno de alta presión, tal como un autoclave.

El documento de patente de EE.UU. 6.524.690 desvela un procedimiento para producir un material preimpregnado 25 que no tiene prácticamente vacíos. Una resina termoendurecible o termoplástica se impregna en el material fibroso de refuerzo antes del curado, mientras que tal material resinoso aún tiene una viscosidad relativamente baja. Los materiales reforzados con fibra, tal como los formados a partir de fibras de carbono o fibras de vidrio, se fabrican normalmente a partir de un material de refuerzo fibroso con una resina aglutinante curable, para formar un producto 30 preimpregnado. Dos o más productos preimpregnados se consolidan normalmente a continuación en un laminado. Tal como se ha descrito previamente, la consolidación es, por lo tanto, necesaria para retirar vacíos que resultan a partir de la incapacidad de la resina aglutinante curable en desplazar completamente la matriz de fibras de refuerzo durante la impregnación de la matriz de fibras con la resina aglutinante. Las capas individualmente impregnadas de tales productos preimpregnados se consolidan normalmente a continuación usando un procedimiento que normalmente requiere una muy elevada presión o vacío a una elevada temperatura durante un período de tiempo 35 relativamente largo. Tal como se ha indicado previamente, la desgasificación durante esta consolidación también puede causar vacío dentro del laminado de composites, lo que causa a menudo el microcragueo la delaminación prematura. La presente patente desvela un procedimiento para eliminar sustancialmente tales vacíos mediante el calentamiento del material fibroso de refuerzo a una temperatura por encima del punto de fusión, punto de 40 reblandecimiento o temperatura de transición vítrea de la resina curable de impregnación.

La fabricación de estructuras de matriz orgánica de alto rendimiento para aplicaciones aeroespaciales y de aeronaves ha sido típicamente muy costosa. Un factor principal en estos altos costes ha sido el gaso de compra e instalación de autoclaves y aparatos de endurecimiento que se requieren normalmente para la fabricación de componentes grandes a base de composites. Existen dos enfoques propuestos para evitar el autoclave. Estos son: 1) una resina de impregnación curable a baja temperatura y 2) un curado por haz de electrones de la resina de impregnación. Para el procedimiento a baja temperatura, el producto preimpregnado, la resina aglutinante de impregnación y la capa adhesiva deben propiciar todos el procedimiento a baja temperatura/baja presión. El enfoque alternativo de usar curado de haz de electrones es rápido, pero requiere una fuente de plegador de electrones de alta energío que requiere medidas costosas para proteger al personal.

50 Un enfoque para proporcionar tal procedimiento a baja temperatura se propone en el documento de patente de EE.UU. 6.642.347. Se produce un precipitado de polímero de quinoxalina hiperramificado terminado en amina para iniciar la polimerización bis-maleimida y aumentar la tenacidad (resistencia de impacto) de las resinas termoendurecibles, tales como una bis-maleimida o un epoxi.

Un artículo en Composite Science and Technology, 56 (1996), pág. 1223-1240, titulado MODE II FRACTURE OF COMPOSITES INTERLAYERED WITH NYLON PARTICLES, describe el uso de partículas de Nailon 12 sin modificar entre los pliegues de un composite de fibra de carbono/resina epoxi multicapa. En la página 1239, se afirma que durante el post-curado del composite, se alcanzaron temperaturas por encima del punto de fusión del Nailon 12 y que, por lo tanto, las partículas de nailon 12 se fundieron y posteriormente re-solidificaron. Mientras que se encontró que era complicado determinar el efecto de esto sobre las propiedades y comportamiento de las partículas, se notó que muchas partículas formaron vacíos en sus interiores, tal como se muestra mediante estudios

SEM o TEM.

5

10

Sumario de la invención

En la fabricación de polímero de nailon, se usan grupos terminales para terminar la cadena polimérica durante el procedimiento de polimerización. En la producción de tales poliamidas o co-poliamidas, se usan típicamente grupos carboxilo (-COOH) para terminar los grupos terminales de la cadena polimérica de amida. En tales poliamidas, el grupo terminal de carboxilo no es tan reactivo como un grupo amina (-NH₃). La mezcla de la mezcla de reacción de poliamida con una amina o el revestimiento de la matriz polimérica con una amina, tal como una amina de Air Products Amicure®, una amina de Huntsman Jeffamine® o una poliamida de Cognis Versamid® (una resina de viscosidad moderadamente baja sobre ácidos grasos y poliaminas dimerizados) son procedimiento mediante los cuales los grupos carboxilo pueden reemplazarse con grupos amina. Esto proporciona más grupos terminales amina que son más reactivos con la resina aglutinante orgánica, especialmente a bajas temperaturas, tal como una resina epoxi.

Mecanismo: Reacción epoxi-amina simplificada

15 Mecanismo: Reacción de ácido carboxílico con amina

HOOC(CH₂)_RCOOH + H₂N(CH₂)_R,NH₂

sal

20

25

30

 $[OOC(CH_2)_RCOO] + [H_3N^+(CH_2)_{R'}^+NH_3]$

calor, -H₂O

--[-CO(CH₂)_RCO-HN(CH₂)_RNH-CO(CH₂)_RCO-NH(CH₂)_RHN--]--

Las matrices adhesivas poliméricas comprenden una velo no tejida sustancialmente uniforme que comprende un polímero de Nailon 12 terminado en amina o de Nailon 11 terminado en amina o mezclas de los mismos, con hasta el 40 por ciento en peso de otro material polimérico termoplástico compatible. De forma adicional, el Nailon 12 o Nailon 11 terminado en amina puede copolimerizarse con otro polímero absorbente de baja humedad compatible, antes de la extrusión. Ejemplos de tales materiales compatibles son Nailon 6,10, Nailon 6 o Nailon 6,6. Ambos Nailon 12 y Nailon 11 terminados en amina y sin modificar tienen una absorbencia de humedad sustancialmente baja y una viscosidad de fusión relativamente baja.

Se proporciona un procedimiento para producir un laminado de composites multicapa que comprende proporcionar al menos una capa de una matriz adhesiva polimérica de espesor sustancialmente uniforme posicionada entre una pluralidad de capa fibrosas de refuerzo, preferentemente la matriz adhesiva polimérica es un velo no tejido fibrosa o no fibroso.

La matriz adhesiva polimérica objeto es una velo no tejida fibrosa o no fibrosa. Este tipo de matriz de velo adhesivo normalmente no es sencillo de fabricar debido a sus propiedades estáticas relativamente altas. Este velo de nailon

ES 2 657 491 T3

puede, por lo tanto, producirse usando un procedimiento de extrusión de fibras rotativo, similar al procedimiento descrito en el documento de patente de EE.UU. 4.898.634.

La extrusión de tejidos rotativa (ETR) produce un velo adhesivo termoplástico auto-aglutinado de filamento continuo que tiene una alineación de fibras preferente a través de la dirección de máquina (DM) del tejido mediante el cual las fibras atraviesan la anchura completa del tejido. En una estructura de composites, los filamentos continuos atraviesan todo el eje de alineación de las fibras de refuerzo. Los filamentos continuos en la dirección de máquina opuesta (DX) frente a la alineación de las fibras de refuerzo en la dirección de máquina hacen el menos contacto con las fibras de refuerzo. Por tanto, solo una pequeña porción de fibras, que comprende el velo adhesivo polimérico, se entierra dentro de los manojos de fibras de refuerzo alineados en la DM durante el procedimiento de consolidación. Esto disminuye sustancialmente la tendencia en el composite final del craqueo y la formación de micro-vacíos. También ofrece una muy baja resistencia a la penetración dentro del laminado de composites de la carga de la matriz y aglutinantes, tal como una resina epoxi.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

El laminado de composites de la presente invención comprende una matriz de velo adhesivo polimérico de Nailon 12 o Nailon 11 y fibras de refuerzo orgánicas o inorgánicas que están impregnadas con una resina aglutinante de reticulación, tal como una resina epoxi, para una rigidez añadida y resistencia al impacto. Tales fibras de refuerzo pueden incluir carbono, grafito, cerámica, vidrio, fibras de Kevlar®, fibras de Nomex® u tras fibras de refuerzo. La matriz de velo adhesivo a base de Nailon 12 o Nailon 11 está basada en un sistema polimérico de Nailon 12 o Nailon 11 terminado en amina, para mejorar la reactividad con la resina aglutinante de reticulación.

Para aumentar en gran medida las propiedades de impacto y craqueo de una estructura de laminado de composites inorgánicos, una o más capas de un velo no tejido adhesivo polimérico a base de Nailon 12 o Nailon 11 terminada en amina se posicionan entre dos o más capas de fibras de refuerzo orgánicas o inorgánicas. El laminado de composites total, constituido por la velo no tejida adhesiva y un composite de fibras de refuerzo, se procesa a continuación para proporcionar la infusión de la resina aglutinante de reticulación en la red fibrosa de las fibras de refuerzo. El velo no tejido facilita esta infusión y, se cree, que disminuye sustancialmente la propagación de fisuras cuando la estructura de laminado de composites final se somete a tensión durante un período de tiempo prolongado.

Se ha encontrado previamente que la zona plástica de epoxi intercalado entre dos capas de fibras de refuerzo tiene un espesor óptimo, resultando en una tenacidad a la fractura aumentada. Si esta zona plástica es demasiado fina la zona plástica se ve demasiado constreñida, demasiado espesa y puede producirse una fractura alrededor de la zona plástica. Para mejorar el rendimiento global de las estructuras de composites multicapa, el espesor del hueco entre las capas de refuerzo es, por lo tanto, importante. Este hueco uniforme puede conseguirse mediante la incorporación de la matriz adhesiva polimérica de espesor uniforme objeto, tal como un velo no tejido, en el hueco interfacial entre las capas de fibras de refuerzo en un laminado de composites. En la presente invención, es preferente una matriz adhesiva polimérica que tiene un espesor de 10 a 150 micrómetros.

Una capa de matriz de espesor sustancialmente uniforme en el hueco entre las capas de fibras de refuerzo permite mantener esta distancia. El espesor de la capa de matriz debe ser sustancialmente uniforme para mantener la separación de hueco óptima. La selección del tipo de matriz es, por lo tanto, importante y cuanto mayor rendimiento mayores niveles de uniformidad se producen mediante la extrusión de fibras rotativas, tal como se ha tratado anteriormente. La distribución orbitaria y el movimiento trasversal de los filamentos se produce continuamente a través de la dimensión de ancho sin la aglomeración de filamentos, como es el caso en fusión por soplado, hilado no tejido, cardado, atenuación de espuma e hilado por pulverización directa. En el caso de un velo no tejido como la matriz polimérica adhesiva, el velo puede optimizarse adicionalmente para un espesor mediante post-laminación (calandrado) después de la formación de banca en un tamaño de hueco preferente (espesor), para producir el mayor nivel de uniformidad de espesor. Esta optimización del espesor produce una tenacidad a la fractura aumentada. La densidad de la estructura fibrosa del velo no tejido puede también desempañar un papel importante en la disminución de la propagación de fisuras dentro de las capas interfaciales mediante la absorción y redirección de la energía de craqueo en distintas direcciones. Por tanto, es preferente proporcionar un velo no tejido adhesivo que tiene un peso de base de 0,1 a 1,5 onzas por yarda cuadrada (yd²), preferentemente de 0,1 a 1,0 yd².

Tal como se ha tratado anteriormente, la matriz adhesiva polimérica de la presente invención, cuando es uno velo no tejido, puede calandrarse en primer lugar para aumentar la uniformidad de cobertura y una consistencia de espesor del velo. Mientras que una estructura tridimensional aún se mantiene después de tal calandrado, también aplana de alguna forma la matriz polimérica, permitiéndole cubrir más área y puede añadir a la uniformidad de distribución de la matriz polimérica entre las capas del laminado de composites, resultando en una resistencia más consistencia y un rendimiento de resistencia a las fisuras. En otra realización, la matriz adhesiva polimérica es un velo no tejido obtenido por ingeniería técnica que comprende tanto un componente de velo de mayor fusión como un componente de velo de menor fusión. El objeto del componente de fusión inferior es fundir y unir el montaje suelo de fibras de refuerzo, mientras que el componente de mayor fusión no se funde durante la unión y proporciona el componente que soporta la tensión del pre-laminado. Esto proporciona un tejido obtenido mediante ingeniería técnica en el que un componente es predominantemente un elemento que soporta la tensión el otro funciona predominantemente como un adhesivo.

La presente invención se refiere a un laminado multicapa que comprende al menos una matriz de espesor

sustancialmente uniforme que comprende Nailon 12 o Nailon 11, que puede ser una capa de matriz polimérica adhesiva fibrosa o no fibrosa posicionada entre una pluralidad de sustratos (capas) fibrosos de refuerzo. La matriz adhesiva polimérica comprende un Nailon 12 terminado en amina o Nailon 11 terminado en amina o mezclas de los mismos con al menos con un otro polímero termoplástico poco absorbente de la humedad compatible. La matriz polimérica es preferentemente un velo fibroso o no fibroso, que tiene un espesor sustancialmente uniforme. El velo de fibra preferente se produce mediante un procedimiento que proporciona una matriz de fibras no tejidas auto-unida que comprende filamentos continuos que atraviesan la anchura del tejido. Esta matriz adhesiva de velo fibroso puede formarse usando cualquiera de los procedimientos de extrusión por fusión que existen, tal como fusión por soplado, cardado, atenuación de espuma, hilado por pulverización directa o procedimiento de hilado sin tejer. La matriz adhesiva polimérica también puede producirse mediante un procedimiento que comprende proporcionar filamentos continuos a través de la anchura de las fibras de refuerzo. La matriz fibrosa o no fibrosa se forma a partir de un material de nailon termoplástico poco absorbente de la humedad, en el que el material de nailon polimérico es un Nailon 12 terminado en amina y/o Nailon 11 terminado en amina o una mezcla de uno o más polímeros con uno o más otros polímeros poco absorbentes de la humedad compatible.

El laminado de composites multicapa de la presente invención se somete preferentemente a un ciclo de moldeado antes del curado de la resina aglutinante. Esto permite que el laminado de composites se forme de cualquier modo para permitir la producción de artículos con forma, tal como aquellos que son útiles para componentes y partes de aeronaves, automóviles o de barcos.

Breve descripción de los dibujos

5

10

25

30

40

45

50

55

La figura 1 describe el procedimiento ETR en el que se suministra un termoplástico a partir de una extrusora a partir de un cabezal de centrifugación para proporcionar un velo no tejido que se suministra a continuación entre dos rodillos de presión y se recoge sobre un rodillo de tejido de ETR.

La figura 2 expone un aparato para la pre-laminación de un montaje de fibras de carbono. Se describe un procedimiento de plegador de fibras de carbono en el que se aplica un velo no tejido a ambos lados de un montaje de fibras de carbono que se suministra a partir de un plegador. Se suministra un velo no tejido a partir de dos rodillos separados para entrar en contacto con ambos lados del montaje de fibras de carbono. Se aplica calor y presión a este pre-laminado y a continuación el pre-laminado se enfría y da como resultado un producto preimpregnado de fibra de carbono.

La figura 3 muestra el almohadillado (revestimiento) de un velo no tejido adhesivo polimérico (tejido) de la presente invención. El tejido no tejido se suministra a partir del rodillo de desenrollado a un aparato de almohadillado y revestimiento en el que un modificador de amina se reviste sobre la superficie de la velo no tejida. El velo revestido se suministra dentro de una campana de extracción y un secador y dentro de un acumulador de velos. El velo no tejido revestido se suministra a continuación dentro de una enrolladora sobre una película que se suministra a partir de un rodillo de desenrollado de película.

35 <u>Descripción de las realizaciones preferentes</u>

La matriz adhesiva polimérica utilizada en la presente invención se forma a partir de un polímero de nailon, poco absorbente de humedad termoplástico o una mezcla de polímeros de nailon poco absorbentes de la humedad. En el procedimiento de poner fibras de refuerzo para la fabricación de composites es a veces necesario para pre-unir las capas de fibras en una orientación preferente o una orientación aleatoria. Una capa ligera de una matriz adhesiva térmica puede usarse para mantener las fibras juntas y puede aplicarse calor moderado para fijar las fibras de refuerzo en su lugar. Después del calentamiento y fijación de la matriz de composites combinados, es común usar una resina aglutinante para fluir a través de la matriz de fibras de refuerzo y curar la matriz para formar una fase rígida o semi-rígida en la que las fibras de refuerzo están incorporadas.

Para mejorar la unión entre la fase de resina aglutinante y la fase de matriz adhesiva polimérica, la resina de fase de matriz adhesiva polimérica se modifica para proporcionar una mejor compatibilidad con la fase de resina aglutinante y en algunos casos puede reaccionar para convertirse en una parte de la resina. De este modo, pueden mejorarse las propiedades de rendimiento final de la estructura de composites de la resina aglutinante, fibras de refuerzo y matriz adhesiva polimérica, mejorando de este modo propiedades tales como mediante las fibras de refuerzo para proporcionar el laminado de composite resultante con una tenacidad a la fractura buena, rigidez, resistencia a la flexión y propagación de fisuras disminuida.

En el procedimiento de fabricación de náilones, se usan normalmente grupos terminales para terminar la cadena polimérica durante la polimerización. En muchas poliamidas y co-poliamidas, se usan típicamente grupos carboxilo (-COOH) para terminar los grupos terminales de la cadena polimérica. Este grupo de terminación no es tan reactivo como un grupo terminal de amina (-NH₃). Mediante la mezcla de un producto de amina tal como poliamida de Cognis Versamid®, el cual es una resina de viscosidad moderadamente baja a base de ácidos grasos y poliaminas dimerizados, con la poliamida terminada en ácido carboxílico, los grupos carboxilo se reemplazan sustancialmente con el grupo amina. Esto proporciona grupos terminales que son más reactivos para la reacción con la resina aglutinante epoxi.

En otra realización, la superficie de la matriz adhesiva polimérica se modifica mediante el revestimiento de la matriz polimérica con el modificador de grupo terminal de amina. En otra realización, la resina modificada con amina de la matriz adhesiva polimérica se reviste sobre fibras de carbono para aumentar la afinidad entre la resina aglutinante y la matriz adhesiva polimérica, tal como las fibras de un velo no tejido. Otras realizaciones incluyen proporcionar un polvo o partículas de la resina de matriz adhesiva modificada con amina y depositar, por ejemplo, depositar electroestáticamente, una capa de espesor sustancialmente uniforme de las partículas sobre las fibras de refuerzo para proporcionar, de este modo, una matriz de espesor uniforme tal como polvo o partículas. Como alternativa, una matriz de espesor uniforme de tal nailon modificado con amina, el polímero es plasma depositado o depositado electroestáticamente sobre las fibras de refuerzo.

La matriz adhesiva polimérica de nailon de la presente invención puede producirse mediante un procedimiento en el que un polímero de Nailon 11 o un polímero de Nailon 12 poco absorbente de humedad se mezcla con un agente de soplado, se fusiona y a continuación se procesó a través de una extrusora a un troquel de moldeado, que es preferentemente un troquel de extrusión. Tal procedimiento se describe en la solicitud de patente de EE.UU. copendiente de n.º de serie 10/350.707, presentada el 24 de enero de 2003. El material extruido de nailon se atenúa (orienta) según pasa sobre el anillo de expansión y la matriz adhesiva polimérica estéreo reticulada se extiende tanto en la dirección de la máquina como en la dirección opuesta a la máquina.

La matriz adhesiva polimérica de la presente invención se forma a partir de un polímero de nailon, poco absorbente de humedad termoplástico o una mezcla de polímeros poco absorbentes de la humedad. La matriz polimérica de la presente invención puede utilizarse en la fabricación de laminados de composites impregnados con resina colocando la matriz adhesiva polimérica entre dos capas de fibras de refuerzo. Pueden desarrollarse más capas mediante la adición de más capas de matriz adhesiva entre más capas de fibras de refuerzo. Después de la colocación y superposición de las capas de fibras de refuerzo y la matriz adhesiva polimérica, la(s) capa(s) de fibras de refuerzo se infusionan con una resina de reticulación, tal como un epoxi o poliamida.

Este laminado de composites multicapa puede producirse de varios modos. En un procedimiento tal, puede formarse un remolque, velo o tejido de fibras de refuerzo y la matriz adhesiva polimérica puede ponerse en contacto con las fibras de refuerzo. Puede aplicarse un ligero calor suficiente para hacer que la matriz adhesiva sea pegajosa y hacer que se pegue a las fibras de refuerzo. La matriz adhesiva polimérica actúa tanto con un deflector de energía como un absorbedor de energía durante el impacto y también proporciona un mecanismo para mantener las fibras de refuerzo juntas. Se cree que mantener la matriz polimérica sin una gran fusión en las fibras de refuerzo es una ventaja. Esto mantiene la matriz adhesiva polimérica cerca de su forma original y mantiene una estructura tridimensional, que permite una mejor deflexión de energía y reduce el área de contacto entre la matriz adhesiva y las fibras de refuerzo. Esta área de contacto reducida contribuye en permitir la infusión de la resina aglutinante posterior para distribuirse más fácilmente por todas las fibras de refuerzo. Tal procedimiento se muestra en la figura 2 a continuación.

En el caso de un matriz adhesiva polimérica que es un velo no tejido, el mantenimiento de la estructura tridimensional y las secciones transversales de la fibra original puede proporcionarse mediante el uso de un sistema polimérico vaina-núcleo de dos polímeros que tienen distintos puntos de fusión. Esto permite el posicionamiento de el velo polimérico en contacto con las fibras de refuerzo sin la fusión de la estructura de fibras. Otro procedimiento para conseguir este objeto es mezclar el polímero de nailon de base de la matriz polimérica con el menos cinco (5) y hasta cuarenta (40) por ciento en peso de un polímero termoplástico de punto de fusión inferior compatible. Esto proporciona un punto de pegajosidad inferior durante la fijación inicial de la matriz adhesiva polimérica a las fibras de refuerzo, dejando la mayoría de la matriz polimérica sin fusionar. Otro procedimiento para conseguir esto es revestir la superficie de o bien la matriz adhesiva polimérica, por ejemplo, un velo no tejido, o bien las fibras de refuerzo con un agente de pegajosidad para mantener el velo no tejido y las fibras de refuerzo en su lugar, mientras que se mantiene la integridad original y la estructura tridimensional de la velo no tejida y la sección transversal original de las fibras que comprenden el velo no tejido.

Ejemplos

5

20

Ejemplo 1

50

55

PRE-LAMINACIÓN DE MONTAJE DE FIBRAS DE CARBONO UNIAZIAL USANDO TEJIDO AUTO-UNIDO A BASE DE NAILON 12

La figura 2 es una ilustración del procedimiento de pre-laminación. Se suministran fibras de carbono de refuerzo a partir de un plegador, separadas mediante un peine para distribuir los filamentos de forma regular por toda la anchura de 16 pulgadas en un montaje de cinta de fibras sueltas. El hilado contiene 700 filamentos a 10 denier por filamento (15-20 hilos por pulgada). La cinta se estira, en una velocidad de línea de aproximadamente 20 pies por minuto mediante la cinta transportadora del soldador y sobre una enrolladora. Antes de entrar en el soldador, que se encuentra a una temperatura de 310 °F, el montaje de fibras de carbono entra en contacto mediante un polimérico.

En una segunda operación, se colocan en capas secciones cortadas del composite pre-laminado de modo que las fibras de carbono de refuerzo se alinean en ángulos controlados entre sí para formar la estratificación deseada.

Estas estratificaciones de capas se colocan en una envoltura de molde que tiene una superficie contorneada y una membrana flexible que reviste la estratificación. Se proporcionan inserciones para estirar un vacío a través de la sección transversal de las capas que comprenden la estratificación y haciendo que una resina epoxi aglutinante líquida penetra las fibras de carbono de refuerzo. Se aplica calor opcionalmente para reducir la viscosidad de la resina aglutinante, facilitar la penetración de la estratificación de las fibras de refuerzo, retirar el aire atrapado y facilita rel curado de la resina aglutinante.

Ejemplo 2

5

PRODUCCIÓN DE LAMINADO CON VELO DE MEZCLA DE POLÍMEROS DE NAILON 12 PRODUCCIÓN DE **VELO ADHESIVO POLIMÉRICO-ETR**

Materia prima:

Nailon 12 -90 partes (-NH3 terminado)

Terpolímero

de -10 partes nailon

(Nailon 12, Nailon 6-6, Nailon 6) Tipo: Composición: 50/25/25 - partes por peso

Las materias primas se mezclan por secado en una mezcladora de tambor inclinada durante Mezclado:

20 minutos

Sistema de

Extrusión de tejidos rotativa, Mostrada en la Figura 1

extrusión: Enrolladora textil estándar Enrolladora:

Extrusora de un solo husillo estándar de 2-1/2 pulgadas Extrusora:

Tipo de troquel: Radial, 16 hileras

Enfriamiento: Radial (aire ambiente), para alojar el troquel

Rodillo de presión: Rodillo de presión neumático Enrolladora textil estándar Enrolladora:

10 La mezcla recién mezclada de materia prima se suministra dentro de la tolva de una extrusora de zona de seis temperaturas, que se configura a un perfil de temperatura para fusionar el polímero a una temperatura de fusión de aproximadamente 500 °F. Los filamentos se extrusionan a partir de la extrusora mediante un troquel rotatorio que gira de 500 a 3000 rotaciones por minuto, con un enfriamiento de aire simultáneo, para formar un velo no tejido autounido que tiene una alineación de fibras sustancial que está aproximadamente a 43 grados fuera de la dirección de 15 máquina de el velo. la velo inicial es tubular, pero según la velo va corriente abajo, se hunde en un velo plano, de dos capas. El velo final tiene 66 pulgadas de anchura y se enrolla sobre una enrolladora.

Condiciones de extrusión:

Temperatura [°F]:	
Zona-1	300
Zona-2	325
Zona-3	375
Zona-4	435
Zona-5	520
Zona-6	520
Amperios del troquel:	7,2
Enfriamiento [33 en agua]:	33
Rotación de troquel [rpm]:	1700
Presión [psi]:	1000
Velocidad [ft/min]:	50
Peso de base [yd²]:	0,40
Velocidad de extrusión [Lb/hr/orificio]:	2,0

Ejemplo 3

20

PRODUCCIÓN DE LAMINADO CON NAILON 12 NO MEZCLADO

El procedimiento del ejemplo 2 se repite excepto que el velo adhesivo polimérico consiste en Nailon 12 modificado

con amina pura.

Ejemplo 4

5

VELO APLICADO A UNA ANCHURA DE FIBRAS DE CARBONO PLEGADAS

Fibras de carbono de filamento continuo se pliegan (enrolladas previamente con hilos de carbono juntas a través de la anchura de una varilla de aproximadamente 15-20 hilos por pulgada, 500 -1.000 filamentos por hilo). Una mezcla de terpolímero de nailon/Nailon 12 que se mezcla con un 4 % de poliamida de Versamid ® se extrusiona a una temperatura de 340 °F usando el procedimiento que se desvela en la solicitud de patente de EE.UU. copendiente con n.º de serie 10/350.707, presentada el 24 de enero de 2003, del modo siguiente:

Materia prima:

Nailon 12 -90 partes
Terpolímero de nailon 12.6-6.6 -10 partes

poliamida de Versamid® -4 % de contenido de polímero

Coadyuvante de

procedimiento:

-8 partes

Agente de soplado:

Azodicarbonamida - -1,25 %, basándose en el peso del polímero y del coadyuvante de procedimiento

Mezclado:

La materia prima y el agente de soplado se mezclan por secado en una mezcladora

de tambor durante 20 minutos

Extrusora: Extrusora de un solo husillo estándar de 1¼ - pulgadas

<u>Tipo de troquel:</u> Radial, que tiene un diámetro de ranura de extrusión de 8,0 pulgadas

Enfriamiento: Radial (aire ambiente), para alojar el troquel

Rodillo expansor:Diámetro de 26,9 pulgadasRodillo de presión:Rodillo de presión neumáticoEnrolladora:Enrolladora textil estándar

Detalles de la producción de velo:

La mezcla recién mezclada de materia prima se suministra dentro de la tolva de una extrusora, que se configura a un perfil de temperatura para fusionar el polímero a una temperatura de fusión de aproximadamente 340 °F. Un material extruido espumado se extrusiona a partir del troquel radiar con enfriamiento de aire simultáneo para formar un material extruido estéreo reticulado que se desarrolla adicionalmente mientras que se expande sobre un anillo de expansión de un diámetro de 26 pulgadas para formar una velo tubular. El velo va corriente abajo y se hunde en un velo plan, de dos capas. El velo final, estéreo reticulada tiene 32 pulgadas de ancho y se enrolla sobre una enrolladora.

Condiciones de extrusión:

Temperatura de extrusión [°F]: 345
Adaptador de temperatura: 350
Temperatura de troquel/reborde: 350
Velocidad de husillo [rpm]: 55
Velocidad de enrolladora [ft/min]: 22
Peso de base de velo resultante [gm/metro²]: 14-17

El velo extrusionado a base de Nailon 12 se atenúa (orienta) según pasa sobre un anillo de expansión y la matriz a base de Nailon 12 adhesiva polimérica estéreo reticulada se extiende tanto en la dirección de la máquina como en la dirección opuesta a la máquina. El velo no tejido adhesivo polimérico se pone a continuación en contacto con ambos lados de la anchura de las fibras de carbono, como se muestra en la figura 2. Las capas combinadas se calientan a continuación a aproximadamente 310 °F y se aplica temperatura templada, pero el velo adhesivo polimérico mantiene una parte de su integridad estructural tridimensional. El laminado de composites se enrolla a continuación sobre un rodillo para la superposición posterior en operaciones futuras.

25 Ejemplo 5

20

El Nailon 11 que se mezcla con un 4 por ciento de poliamida de Versamid® se extrusiona como un velo adhesivo polimérico con las mismas condiciones que el ejemplo 1. El velo adhesivo polimérico se utiliza a continuación para formar un laminado de composites de fibras de carbono con las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

Ejemplo 6

Una mezcla de Nailon 11/Nailzon 12 al 50/50 por ciento en peso se mezcla con un 4 por ciento de poliamida de Versamid® se extrusiona como un velo adhesivo polimérico con las mismas condiciones que el ejemplo 1. Ela velo adhesivo polimérico se utiliza a continuación para formar un laminado de composites de fibras de carbono con las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

Ejemplo 7

5

10

15

20

REVESTIMIENTO Y ALMOHADILLADO DE TEJIDO

Para mejorar la afinidad química de mezclas de polímero de Nailon 12 que comprenden las fibras de tejidos adhesivos auto-unidos, se disuelve un aditivo de amina en una solución viscosa y se reviste sobre la superficie de fibras que comprende un tejido no tejido. El equipamiento usado en este ejemplo se ilustra en la figura 3. En este procedimiento, un tejido adhesivo auto-unido se suministra en un rodillo de suministro, sobre un rodillo quía y dentro del laminado de un almohadillador y revestidor. La presión de laminado controla la acción de revestimiento. La rotación de rodillos del rodillo de presión controla la cantidad de peso de revestimiento suministrado al laminado. El tejido revestido deja el almohadillador, entra en una zona de secado y avanza hacia una enrolladora. La enrolladora contiene una posición desenrollada para un desenrollado de película.

Teiido: Teiido producido en el eiemplo 2

Aditivo:

Versamid® [Cognis] resina a base de poliamida basándose en ácidos grasos y poliaminas dimerizados

Disolvente tratado: 1 parte de aditivo a 90 partes de alcohol

Velocidad, ft/min.: 50 Aumento de peso en el tejido: 1 a 3 %

300/60 pulgadas de longitud de rodillo Presión de rodillo, lb:

Ejemplo 8

TEJIDO ADHESIVO REVESTIDO CON RESINA

El equipamiento y procedimiento del ejemplo 7 se usan para producir un velo adhesivo polimérico no tejido idéntico. la cual se reviste a continuación con una resina epoxi de alta viscosidad que no contiene agentes de curado. El producto de este procedimiento es un tejido que se mantiene relativamente húmero y pegajoso siempre y cuando no esté curado. Por esta razón, el velo se reviste como en el ejemplo 3 excepto porque antes del enrollado, se suministra una fina película entre el rodillo de producto y el tejido reversito para facilitar el desenrollado en el procedimiento de pre-laminación. Durante la pre-laminación, la película puede permanecer con el tejido adhesivo para formar un pre-laminado en el que el montaje de fibras de carbono se encuentra entre dos capas de película. Por supuesto, en el montaje final, la película intercalada debe retirarse.

25

REIVINDICACIONES

1. Un laminado multicapa que comprende al menos una capa de una matriz adhesiva polimérica que consiste esencialmente en un velo no tejido de espesor sustancialmente uniforme que consiste esencialmente en filamentos continuos que atraviesen la anchura del velo, consistiendo dicha matriz esencialmente en una poliamida terminada en amina, que consiste esencialmente en un polímero de Nailon 12 terminado en amina o un polímero de Nailon 11 terminado en amina o mezclas de los mismos con al menos cinco (5) y hasta cuarenta (40) por ciento en peso de otro material polimérico termoplástico compatible, dicha matriz polimérica posicionada entre una pluralidad de capas fibrosas de refuerzo impregnadas con una resina aglutinante.

5

35

- 2. El laminado multicapa de la reivindicación 1, en el que el polímero de Nailon 12 terminado en amina o el polímero de Nailon 11 se copolimeriza con otro polímero de nailon.
 - 3. El laminado multicapa de la reivindicación 2, en el que el otro polímero de nailon es Nailon 610 o Nailon 6,6.
 - 4. El laminado multicapa de la reivindicación 1, en el que la superficie de la matriz adhesiva polimérica se modifica mediante revestimiento de la matriz adhesiva polimérica con un modificador de gamines.
- El laminado multicapa de la reivindicación 1, en el que la resina modificada con amina se reviste sobre las capas de fibras de refuerzo para aumentar, de este modo, la afinidad entre la resina aglutinante y la matriz adhesiva polimérica.
 - 6. El laminado multicapa de la reivindicación 5, que contiene una capa de espesor sustancialmente uniforme de un polvo o partículas de la matriz adhesiva polimérica modificada con amina sobre las capas de fibras de refuerzo.
- 7. El laminado multicapa de la reivindicación 1, en la que la matriz adhesiva polimérica que es un velo no tejido, que es una estructura tridimensional en la que las secciones transversales de las fibras comprenden un sistema polimérico vaina-núcleo de dos polímeros que tienen distintos puntos de fusión.
 - 8. El laminado multicapa de la reivindicación 1, en el que la matriz adhesiva polimérica comprende al menos cinco (5) y hasta cuarenta (40) por ciento en peso de un polímero de nailon termoplástico de inferior punto de fusión compatible.
- 9. Un procedimiento de producción de un laminado multicapa que comprende proporcionar al menos una capa de una matriz adhesiva polimérica de espesor sustancialmente uniforme posicionada entre una pluralidad de capa fibrosas de refuerzo, en la que la matriz consiste esencialmente en un velo no tejido de espesor sustancialmente uniforme, en el que el velo no tejido se forma mediante una matriz de fibra auto-unida que consiste esencialmente en filamentos continuos que atraviesan la anchura del velo, consistiendo dicha matriz esencialmente en un material polimérico termoplástico que consiste en polímero de Nailon 12 terminado en amina o polímero de Nailon terminado en amina o mezclas de los mismos y al menos cinco (5) y hasta cuarenta (40) por ciento en peso de otros materiales termoplásticos.
 - 10. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende proporcionar una matriz adhesiva polimérica en la que el polímero de Nailon 12 terminado en amina o el polímero de Nailon 11 terminado en amina se copolimeriza con otro polímero de nailon.
 - 11. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende proporcionar una matriz adhesiva polimérica que es un velo no tejido que comprende dos polímeros que tienen distintos puntos de fusión.

Figura 1

<u>Extrusión de tejidos rotativa (ETR)</u>

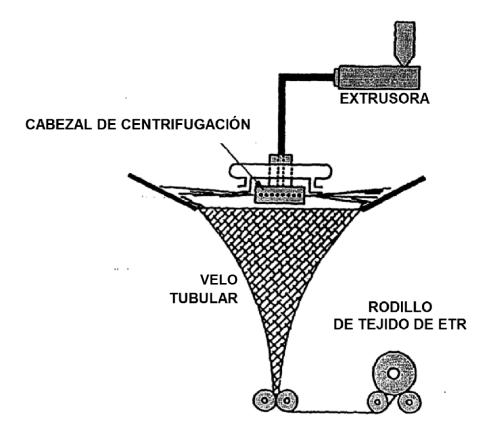


Figura 2

Pre-laminación de montajes de fibras de carbono

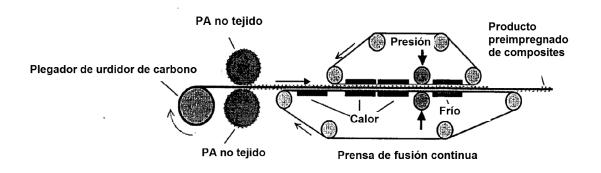


Figura 3

Revestimiento de tejido no tejido

