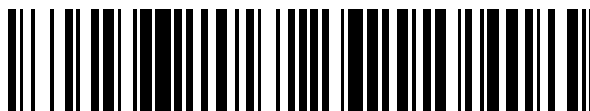


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 306**

51 Int. Cl.:

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2014 PCT/FR2014/051742**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2014 E 14750559 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3019550**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una pieza compuesta**

30 Prioridad:

08.07.2013 FR 1356701

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

17.05.2018

73 Titular/es:

**A ET A - MADER (100.0%)
22-24, Rue Anatole France
59000 Lille, FR**

72 Inventor/es:

**MOLINA-NOLIN, ANTONIO y
CRIQUI, ADRIEN**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 668 306 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 de fabricación de una pieza compuesta

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere al campo técnico de los procedimientos de fabricación de una pieza compuesta estratificada, por fotopolimerización de un refuerzo impregnado de una composición fotopolimerizable

10 Estado de la técnica

Se conocen numerosos procedimientos de fabricación de piezas compuestas que pueden clasificarse en función del número de piezas compuestas que hay que fabricar anualmente: los procedimientos que se refieren a las pequeñas escalas, es decir, un número de piezas inferior a 1.000 por año, los procedimientos que se refieren a unas escalas medianas, es decir, de 1.000 a 15.000 piezas por año y, finalmente, los procedimientos que se refieren a las grandes escalas, esto es, un número de piezas superior a 15.000 por año.

Para los procedimientos de fabricación a pequeñas escalas de piezas compuestas, generalmente, los procedimientos de fabricación son manuales e implementan ya sea el moldeo por contacto, la proyección simultánea con la ayuda de una pistola de fibras y de matriz, la envoltura de refuerzos preimpregnados o también la infusión de resina a través de un refuerzo dispuesto en un molde por aspiración de dicha resina.

Para los procedimientos de fabricación a escalas medianas de piezas compuestas, los procedimientos empleados pueden ser, por ejemplo, el moldeo al vacío, el moldeo por inyección a baja presión de una resina líquida, el moldeo por compresión de baja presión o también el moldeo en autoclave.

Los procedimientos de fabricación a grandes escalas de piezas compuestas implementan unos métodos tales como la compresión en caliente de resinas líquidas, la compresión en caliente de hoja preimpregnadas (SMC) o de premezclas (BMC), la inyección de premezclas o también el moldeo por inyección reacción.

Existe la necesidad de un procedimiento de fabricación de piezas compuestas a grandes escalas que permita librarse de los inconvenientes de los procedimientos descritos más arriba y, en concreto, que permita una polimerización de la resina a temperatura ambiente sin aporte de calor, en concreto, sin calentamiento del molde y sin cambio de presión, es decir, sin puesta al vacío o de sobrepresión aplicada al molde.

Además, los procedimientos del estado de la técnica descritos más arriba necesitan el empleo de un molde y de un contramolde que implica una inversión importante para cada configuración determinada de una pieza compuesta.

Los procedimientos del estado de la técnica no permiten una polimerización rápida de la resina, ni su automatización, con el fin de alcanzar unas cadencias de producción importante. Por estas diferentes razones, la utilización de piezas compuestas se reserva, generalmente, para unos campos técnicos en los que las cadencias de producción no son un freno, por ejemplo, la fabricación de palas de eólicas o también de piezas específicas para la aeronáutica. Su empleo está todavía muy limitado, por ejemplo, en el campo del automóvil.

Se conoce el documento de los Estados Unidos US 2010/0272574 A1 que propone un método de fabricación de una pieza compuesta que consiste en superponer varios refuerzos impregnados de una composición polimerizable que comprende una resina que tiene un primer grupo funcional y un segundo grupo funcional.

De este modo, una primera capa de refuerzo impregnada se somete a una primera fuente de cocción, por ejemplo, una radiación ultravioleta para la activación de un primer grupo funcional, luego se superpone una segunda capa a la primera capa y se somete ella misma a una segunda fuente de cocción con vistas a activar el segundo grupo funcional que contiene y permitiendo, de este modo, el segundo grupo funcional de la primera capa la adherencia entre la primera capa y la segunda capa y la polimerización parcial de la segunda capa.

La segunda fuente de cocción puede ser una fuente de radiación de ultravioletas o también microondas o infrarrojos.

La composición polimerizable implementa dos químicas diferentes que permiten crear una red de capas interpenetradas (igualmente designada en el estado de la técnica como IPN para "inter penetrated network").

La matriz obtenida de este modo no es homogénea, puesto que es el resultado de dos tipos de polimerizaciones diferentes. Además, existe un riesgo importante de desfase en la matriz que puede alterar las propiedades de la pieza compuesta resultante. Las composiciones polimerizables utilizadas en estos sistemas de curado dual tienen, igualmente, unos problemas de estabilidad, cuando las resinas que soportan los diferentes grupos funcionales se mezclan.

Además, el empleo de dos fuentes de radiación de naturaleza diferente, por ejemplo, por infrarrojos y ultravioletas,

no permite controlar bien la cinética de reacción. En efecto, el calentamiento generado para cebar una primera reacción de polimerización puede cebar una segunda reacción de polimerización que está inducida por aporte de calor, lo que es el caso durante el empleo de los rayos infrarrojos.

- 5 Por lo tanto, este procedimiento no es perfectamente reproducible y no permite obtener unas piezas compuestas que tengan unas propiedades mecánicas satisfactorias.

10 Se conoce, igualmente, el documento de los Estados Unidos US 6.207.726 B1 que describe una composición fotopolimerizable destinada a impregnar un refuerzo y que comprende al menos dos fotocebadores, absorbiendo el primer fotocebadador en el campo de las longitudes de ondas superiores a 500 nm y absorbiendo el segundo fotocebadador en el campo de las longitudes de ondas inferiores a 500 nm.

15 La composición polimerizable implementa, en particular, un colorante catiónico que tiene una absorción en las longitudes de ondas superiores a 500 nm. En la mayor parte de los ejemplos de realización, se efectúa una primera radiación con vistas a absorber el primer fotocebadador. Esta primera radiación es policromática, puesto que cubre un espectro muy ancho que va de 500 nm a 1.200 nm, luego los refuerzos preimpregnados y prepolidimerizados se superponen y someten a una segunda fuente de radiación con vistas a absorber el segundo fotocebadador. La segunda fuente de radiación es policromática igualmente, puesto que puede tratarse de la luz del sol que, de este modo, implica unos tiempos de polimerización que van de 7 minutos a 40 minutos. Cuando se utiliza una fuente de radiación artificial (lámpara que reproduce la luz del sol), esta cubre un espectro extremadamente ancho, puesto que va de 390 nm a 1.200 nm. Este procedimiento tiene como inconveniente que los tiempos de polimerización son muy largos, con el fin de obtener una polimerización en todo el espesor de la pieza compuesta cuando esta está formada, por ejemplo, por tres pliegues.

25 Además, las fuentes de radiación cubren unos espectros extremadamente anchos que implican unas limitaciones en las resinas y los fotocebadores que pueden utilizarse. Además, la mayor parte de los ejemplos se dan con unos fotocebadores muy particulares que pueden cebarse con una luz infrarroja. Estos fotocebadores tienen como inconveniente igualmente que son a día de hoy relativamente raros y costosos. Para terminar, las radiaciones infrarrojas utilizadas tienen como inconveniente que calientan inútilmente la composición polimerizable y, por lo tanto, que generan un rendimiento energético muy escaso.

30 Para terminar, en todos los ejemplos de realización, se dispone una película de Mylar sobre cada preimpregnado, con el fin de que se haga la función de barrera respecto al oxígeno del aire y, por lo tanto, que se evite la formación de una superficie que pega y no polimerizada. Esta etapa de disposición de una película de Mylar es un sobre coste en la fabricación de un material compuesto y ralentiza la productividad.

De este modo, existe la necesidad de un procedimiento de fabricación de una pieza compuesta reproducible, que consuma poca energía y que permita su automatización para unas fabricaciones a gran escala.

40 **Objeto de la invención**

La presente invención tiene como objeto un procedimiento de fabricación de una pieza compuesta, que comprende las siguientes etapas:

- 45 i) someter una primera capa que comprende un primer refuerzo impregnado de una primera composición fotopolimerizable y al menos una segunda capa que comprende un segundo refuerzo impregnado de una segunda composición fotopolimerizable a una primera fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [λ_1 nm - 20 nm; λ_1 nm + 20 nm];
- 50 ii) aplicar una segunda fuente de radiación luminosa a dicha primera capa dispuesta en un molde al menos un 80 % en número de los rayos emitidos por la segunda fuente de radiación luminosa teniendo unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [λ_2 nm - 20 nm; λ_2 nm + 20 nm], $\lambda_2 < \lambda_1$;
- iii) disponer al menos una segunda capa sobre la primera capa, luego aplicar dicha segunda fuente de radiación luminosa a la segunda capa superpuesta a la primera capa;
- 55 iv) desmoldar la pieza compuesta obtenida.

La primera composición fotopolimerizable puede ser idéntica a la segunda composición fotopolimerizable o ser diferente de esta última por la resina, el grupo reactivo o también los fotocebadores.

60 El primer refuerzo puede ser idéntico o no al segundo refuerzo. Ventajosamente, la primera composición fotopolimerizable comprende al menos una primera resina que tiene al menos un grupo reactivo y al menos dos fotocebadores (A1, B1) y la segunda composición fotopolimerizable comprende al menos una segunda resina que tiene al menos un grupo reactivo y al menos dos fotocebadores (A2, B2), absorbiendo los fotocebadores A1 y A2 la primera fuente de radiación luminosa y eventualmente la segunda fuente de radiación luminosa y absorbiendo los fotocebadores B1 y B2 la segunda fuente de radiación luminosa, generando los fotocebadores (A1, B1) y (A2, B2) unas especies reactivas adecuadas para reaccionar con el grupo reactivo respectivamente de la primera resina y de

la segunda resina para cebar la reacción de polimerización de dicha resina.

Ventajosamente, el empleo de fuentes de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas que pertenecen a un intervalo de +/- 20 nm permite formar unas fuentes de radiación casi monocromáticas y, por lo tanto, generar unos haces de radiación extremadamente concentrados y potentes que van a absorberse por los fotocebadores A1, A2, B1 y B2 en todo el espesor de las primera y segunda capas. Además, el rendimiento energético está claramente mejorado, puesto que es necesaria menos energía para consumir los fotocebadores (A1, A2, B1, B2) en dichas capas. Esta disposición permite, igualmente, mejorar el control de la polimerización de la resina en función del tiempo de aplicación de dicha primera fuente, con el fin de que esta última sea progresiva y no total desde el momento de la aplicación de la primera fuente de radiación luminosa.

De este modo, es posible realizar unos preimpregnados con la primera capa y dicha al menos una segunda capa que pueden utilizarse de manera continua en la fabricación de la pieza compuesta, en concreto, de manera automatizada, en las etapas (ii) a (iv) o almacenarse esperando a utilizarse.

Preferentemente, las etapas (i) y/o (ii) y/o (iii) pueden efectuarse sin aporte de una fuente de calor externa que no sea eventualmente la exoterma desprendida por la reacción de polimerización de la primera composición fotopolimerizable y/o de la segunda composición fotopolimerizable.

Preferentemente, las etapas (i), (ii) y (iii), pueden efectuarse con el oxígeno del aire ambiente, preferentemente a la temperatura ambiente, es decir, a una temperatura comprendida entre 5 °C y 35 °C, también preferentemente entre 15 °C y 30 °C.

Los inventores se han dado cuenta de que la superficie que pega de la primera capa favorece la adherencia con la segunda capa y de este modo sucesivamente. Además, cuando la segunda capa recubre la primera capa, la segunda capa hace la función de barrera al oxígeno del aire para la primera capa, lo que contribuye a obtener una buena polimerización intercapas y, por lo tanto, una muy buena adherencia intercapas limitando los riesgos de deslaminación.

Más particularmente, no es necesario ningún contramolde, de modo que las etapas (i), (ii) y (iii) pueden efectuarse a la presión atmosférica.

Las lámparas que proporcionan una radiación casi monocromática se utilizan a día de hoy en la reparación de los materiales compuestos ya fabricados, por ejemplo, para endurecer una resina cargada de fibras de vidrio pulverizada sobre una pala de eólica que hay que reparar. Ahora bien, los refuerzos endurecidos de este modo presentan una pegajosidad importante en superficie por el hecho de la presencia del oxígeno del aire que inhibe la reacción de polimerización. No obstante, al utilizarse estos refuerzos impregnados, tal como un parche de reparación de un material compuesto, las resinas fotopolimerizadas continúan su polimerización al aire libre por el efecto de la luz del sol. Este efecto de pegajosidad se conoce como que es insalvable, en concreto, cuando se desea hacer adherir varias capas de composiciones fotopolimerizables entre sí. Ventajosamente, la combinación de composiciones fotopolimerizables según la invención que comprenden cada una al menos dos fotocebadores activados de forma diferenciada permite controlar el grado de polimerización en la etapa (i), luego en las etapas (ii) y (iii). Además, la intensidad de las fuentes luminosas casi monocromáticas contribuye a esta diferenciación dominada.

Igualmente, resulta que, de manera sorprendente, la generación de pegajosidad por el hecho de la presencia del dióxigeno del aire favorece la adherencia intercapas. Además, el rendimiento energético elevado y el control de la cantidad de fotocebadores absorbidos gracias al empleo de una radiación luminosa casi monocromática (por el hecho de la muy escasa anchura del espectro cubierto por dicha fuente de radiación luminosa) permite fabricar unas piezas a gran escala, de este modo, solo hay muy poco tiempo entre cada etapa, siendo la velocidad y el grado de polimerización en cada capa en cada etapa más fácilmente dominables.

Además, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la absorción luminosa (o densidad óptica: DO) es proporcional al espesor atravesado por la luz para una longitud de onda dada. Si toda la luz disponible se concentra sobre un rango de longitudes de ondas restringido y, por lo tanto, casi monocromático, la disponibilidad de los fotones en todo el espesor de las capas es más fuerte, conllevando una polimerización y una conversación más importante.

Preferentemente, la velocidad de desfile del molde o de la primera fuente de radiación y/o de la segunda fuente de radiación es superior o igual a 0,1 m/min, también preferentemente superior o igual a 0,5 m/min, más particularmente comprendida entre 0,5 m/min y 50 m/min, en concreto, entre 0,5 m/min y 25 m/min. Preferentemente, durante la etapa (i), la velocidad de desfile del molde o de la primera fuente de radiación y/o de la segunda fuente de radiación es superior o igual a 0,1 m/min, también preferentemente superior o igual a 1 m/min, en concreto, superior o igual a 3 m/min.

La velocidad de desfile del molde o de la primera fuente de radiación y/o de la segunda fuente de radiación puede cambiar de una aplicación a la otra durante una misma etapa (i) a (iii) o también durante la etapa (v) o (vi).

Ventajosamente, la última aplicación de la segunda fuente de radiación en la etapa (iii) se efectúa a una velocidad de desfile inferior a la velocidad de desfile de la penúltima aplicación de dicha segunda fuente de radiación en la etapa (iii).

5 Preferentemente, la primera fuente de radiación luminosa y eventualmente la segunda fuente de radiación luminosa, emite(n) al menos un 85 % en número, en particular al menos un 90 % en número, también preferentemente al menos un 95 % en número, de rayos que tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo λ_1 (λ_2) \pm 20 nm.

10 Se comprende en el sentido de la invención por fuente de radiación luminosa policromática, cualquier fuente de radiación luminosa que emita unos rayos que tengan unas longitudes de ondas que se difunden sobre un intervalo de más de 100 nm, preferentemente de más de 200 nm.

15 La primera fuente de radiación luminosa puede ser una lámpara LED ("Light Emitting Diode"), que tiene unos espectros de emisión generalmente de \pm 20 nm. Es posible, igualmente, utilizar una lámpara de diodo láser, que permite obtener unos espectros todavía más restringidos, por ejemplo, al menos un 80 % en número de los rayos luminosos emitidos están en un intervalo de \pm 5 nm alrededor de un valor determinado, en concreto, de \pm 2 nm alrededor de un valor determinado.

20 La segunda fuente de radiación luminosa se aplica al conjunto de las capas superpuestas, orientándose la aplicación hacia dicha al menos una segunda capa (o última enésima capa superpuesta). La proporción en número de los rayos contenidos en un intervalo determinado de longitudes de ondas (nm) está indicada por los fabricantes de las fuentes de radiación luminosa y puede medirse directamente con la ayuda de un espectrofotómetro correctamente calibrado (por ejemplo, fabricado por Ocean Optics).

25 Las lámparas LED o de Diodo láser anteriormente citadas no se utilizan para la fotopolimerización de un refuerzo impregnado de una composición fotopolimerizable. En efecto, estas lámparas no comprenden a día de hoy longitudes de ondas que pertenezcan a los campos de lo UV C o de lo UV B. Ahora bien, se buscan los rayos que pertenecen a los UV B y UV C, ya que permiten efectuar la fotólisis de los peróxidos generados durante cualquier fotopolimerización por reacción con el oxígeno del aire, generándose dichos peróxidos como continuación a la inhibición de la reacción de polimerización en superficie (reacción entre los radicales cebadores y el dióxigeno del aire) y que, de este modo, se genera una superficie que pega o pegajosa en superficie del refuerzo polimerizado.

30 Ventajosamente, la matriz de la pieza compuesta es el resultado de una sola química, puesto que los fotocebadores A1, A2, B1 y B2 generan unas especies reactivas adecuadas para reaccionar con el grupo reactivo de la primera resina y de la segunda resina respectivamente para cebar la reacción de polimerización, lo que permite alcanzar unos mejores resultados mecánicos, evitando, en concreto, unos desfases de la matriz y ofrece más posibilidades en el dominio de las propiedades finales de la pieza compuesta.

35 La impregnación de los refuerzos puede efectuarse por aprestado, infusión, pulverización y de manera general por cualquier técnica de aplicación de una composición líquida o pastosa sobre un refuerzo.

40 Por grupo reactivo, se entiende en el sentido de la presente invención, cualquier átomo o agrupación de átomos que se introduce en la cadena principal de la resina o al final de cadena de dicha resina, que atribuye a dicha resina unas propiedades de reactividad respecto a unas especies reactivas generadas por la absorción luminosa al menos de los fotocebadores A1, A2, B1 y B2. Dicho grupo reactivo puede ser un doble enlace carbono-carbono (C=C); o también un heteroátomo o un grupo de átomos que incluye al menos un heteroátomo.

45 El o dichos grupos reactivos pueden elegirse independientemente los unos de los otros de entre: uno o varios grupos epoxi(s), siendo dicho grupo epoxi mono, di, tri o tetravalente; en concreto, un grupo glicidoxi o un grupo alquilo sustituido por un grupo glicidoxi; un grupo alquilo o cicloalquilo sustituido por un grupo oxetano; un grupo alquilo sustituido por una amina primaria y/o una amina secundaria y/o una amina terciaria; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; un grupo alquilo sustituido por un grupo tiol; un grupo tiol; un grupo urea; un grupo alquilo sustituido por un grupo urea; un grupo isocianato; un grupo alquilo sustituido por un grupo isocianato; un aldehído (R₁COH); un alcohol primario; un grupo hidroxilo; un grupo silano (Si-OR₂ o Si-H); un acrilato; un metacrilato; los vinilos o sus combinaciones. Los grupos R₁, R₂ anteriormente citados pueden ser unos grupos alquilos o unos hidrógenos. Dichos grupos alquilos anteriormente citados son saturados, lineales o ramificados, en C1-C20, también preferentemente en C1-C15 y también preferentemente en C1-C10 y los grupos cicloalquilos son saturados y preferentemente, en C3-C6.

50 Unos ejemplos no limitativos de resinas que comprenden estos grupos reactivos son: los poliésteres insaturados, los vinilésteres, las aminas no bloqueadas, las urea-formaldehídos, los fenólicos, los metacrilatos, los acrilatos, los epoxis, los uretanos isocianatos, los poliéteres, los polisiloxanos. Preferentemente, dichas resinas comprenden uno o varios monómeros, eventualmente en mezcla con uno o varios oligómeros. Preferentemente, un oligómero presenta un número de unidad de repetición superior o igual a 2, pero inferior a 100, preferentemente inferior a 50, también preferentemente inferior a 25.

El o dichos monómero(s) cuando está(n) mezclado(s) con uno o varios oligómero(s) permiten ajustar la viscosidad de la resina que hay que implementar y/o las propiedades mecánicas de la matriz.

5 Las especies reactivas que son el resultado de la absorción de los rayos luminosos por los fotocebadores son unas especies radicales, iónicas, ácidas o básicas.

10 La primera y/o segunda composición(es) fotopolimerizable(s) pueden comprender igualmente diversos aditivos, tales como unos estabilizantes, unos colorantes, unos pigmentos, unas cargas, con el fin de mejorar el aspecto y las propiedades finales de la pieza compuesta.

15 Sin embargo, los refuerzos impregnados implementados en el marco de la presente invención deben poder ser translúcidos o al menos semiopacos a los rayos luminosos, con el fin de que las resinas implementadas puedan polimerizar y esto en todo el espesor de las capas.

La primera composición fotopolimerizable puede ser idéntica a la segunda composición fotopolimerizable o ser diferente de esta última por la resina, el grupo reactivo o también los fotocebadores.

20 El primer refuerzo puede ser idéntico o no al segundo refuerzo.

Las primera y segunda composiciones fotopolimerizables pueden comprender, además de los fotocebadores A1, A2, B1 y B2, uno u otro(s) varios fotocebador(es), que absorban igualmente los rayos luminosos emitidos por la primera fuente de radiación luminosa y/o la segunda fuente de radiación luminosa, con el fin de ajustar las propiedades finales y la adherencia intercapas de la pieza compuesta.

25 El o los fotocebador(es) A1 y/o A2 pueden absorber los rayos luminosos emitidos por la segunda fuente de radiación luminosa. Preferentemente, el o los fotocebadores B1 y/o B2 no absorben los rayos luminosos emitidos por la primera fuente de radiación luminosa $\lambda_1 \pm 20$ nm, en concreto, su coeficiente de absorción molar es muy escaso. Preferentemente, los fotocebadores implementados se eligen, independientemente, de entre los fotocebadores radicales, catiónicos, fotobases o fotoácidos, que liberan según su fotólisis unas especies reactivas radicales, iónicas, básicas o ácidas.

30 La cantidad de fotocebador absorbido depende, en concreto, de la potencia de la fuente de radiación luminosa, pero igualmente del tiempo de aplicación de dicha fuente de radiación, que es función de la velocidad de desfile de la o de las capas superpuestas que hay que tratar o de la fuente de radiación si dichas capas son estáticas.

40 Ventajosamente, el procedimiento según la invención permite librarse de la utilización de un contramolde, puesto que no es necesaria ninguna puesta al vacío o sobrepresión. De este modo, es posible fabricar unas formas complejas (en anillo y/o en omega, por ejemplo) y esto a un coste menor.

45 Cuando la primera o la segunda resina que tiene al menos un grupo reactivo según la invención, es sólida a una temperatura inferior a 25 °C, en particular a la temperatura ambiente, en el estado prepolimerizado (es decir, después de haber estado sometida al menos a la primera fuente de radiación luminosa según la invención), después de la etapa i) y antes de la etapa ii) o durante esta última, la primera capa y eventualmente al menos la segunda capa se calientan, con el fin de que peguen y, de este modo, se favorezca la adherencia intercapas.

50 Las cantidades en peso de fotocebador A1 y de fotocebador A2 se determinan en función de la cantidad en peso de la primera resina y de la segunda resina, así como del o de los grupo(s) reactivo(s) soportado(s) por dichas resina(s), de modo que a la salida de la etapa i), las primera y segunda capas no estén totalmente polimerizadas, no habiéndose todavía absorbido los fotocebadores B1 y/o B2, con el fin de que se favorezca la adherencia intercapas.

55 El procedimiento según la invención puede comprender varias capas que comprenden un refuerzo impregnado de una composición fotopolimerizable según la invención dispuestas sobre la segunda capa, estas últimas están todas expuestas a la primera fuente de radiación luminosa y al menos una vez a la segunda fuente de radiación luminosa, eventualmente dos veces a la segunda fuente de radiación luminosa, al igual que la segunda capa.

Ventajosamente, al ser la primera fuente de radiación luminosa casi monocromática, es posible elegir los fotocebadores A1, A2, B1 y B2 independientemente.

60 De este modo, los fotocebadores A1 y A2 en las primera y segunda capas absorben los rayos luminosos λ_1 (nm) ± 20 nm emitidos por la primera fuente de radiación en la etapa i) y eventualmente los rayos luminosos emitidos por la segunda fuente de radiación en la etapa iii) si los fotocebadores A1 y/o A2 no se han absorbido totalmente a continuación de la etapa i) y son fotosensibles a la segunda fuente de radiación luminosa.

65 Ventajosamente, los fotocebadores B1 y B2 en la primera capa absorben al menos parcialmente los rayos emitidos por la segunda fuente de radiación luminosa a la salida de la etapa ii), el consumo de fotocebadores B1 y B2

también se continúa en la etapa iii), preferentemente no totalmente.

Si la pieza compuesta según la invención comprende al menos tres capas de refuerzos preimpregnados de la composición fotopolimerizable según la invención, el fotocebadador B2 se consume parcialmente en la segunda capa a la salida de la etapa iii), de modo que la segunda capa no esté totalmente polimerizada y, de este modo, presente un aspecto que pega según al menos su segunda cara que favorece la adherencia con la tercera capa (superpuesta a la segunda capa).

La primera fuente de radiación luminosa y eventualmente la segunda fuente de radiación luminosa, puede(n) ser una lámpara LED ("Light Emitting Diode"), que tiene unos espectros de emisión generalmente de +/-20 nm. Es posible, igualmente, utilizar una lámpara de diodo láser, que permite obtener unos espectros todavía más restringidos, por ejemplo, al menos un 80 % en número de los rayos luminosos emitidos están en un intervalo de +/- 5 nm alrededor de un valor determinado, en concreto, de +/- 2 nm alrededor de un valor determinado.

En una subvariante, un refuerzo secundario no impregnado está dispuesto entre la primera capa y la segunda capa o entre una enésima capa y una +enésima capa. Este refuerzo secundario puede ser idéntico al primer o segundo refuerzo según la invención o también comprender un hilo con un metal conductor, por ejemplo, un hilo de cobre o también ser una estructura en nido de abejas o también un inserto de aluminio.

La proporción en número de los rayos contenidos en un intervalo determinado de longitudes de ondas (nm) está indicada por los fabricantes de las fuentes de radiación luminosa y puede medirse directamente con la ayuda de un espectrofotómetro correctamente calibrado (por ejemplo, fabricado por Ocean Optics).

La segunda fuente de radiación luminosa se aplica a cada intercapas en la pieza compuesta, lo que permite dominar perfectamente el grado y la cinética de polimerización de la matriz de la pieza compuesta.

Además, la superposición de las capas sobre la primera capa se efectúa muy rápidamente, de modo que al ser la polimerización incompleta entre dos capas adyacentes, se obtiene una adherencia intercapas. En una variante de realización, el fotocebadador B1 y/o el fotocebadador B2 tienen un pico de absorción que no pertenece al intervalo [λ_1 (nm) - 20 (nm); λ_1 (nm) + 20 (nm)].

En una variante de realización, la longitud de ondas λ_1 está comprendida en el intervalo [350 nm; 550 nm] y la longitud de ondas λ_2 está comprendida en el intervalo [200 nm; 400 nm].

En una variante de realización, $\lambda_2 + 30 \text{ nm} \leq \lambda_1$.

En una variante de realización, al menos un 50%, preferentemente al menos un 80%, en peso del peso total del fotocebadador A1 y del fotocebadador A2 se consumen a la salida de la etapa i).

Los pesos de fotocebadores A1 y A2 se determinan con respecto a los pesos de la primera resina y de la segunda resina que tienen unos grupos reactivos, de modo que el consumo total o parcial de los fotocebadores A1 y A2 a la salida de la aplicación de la primera fuente de radiación luminosa produzca unas primera y segunda capas que no están totalmente polimerizadas, lo que favorece, de este modo, la adherencia intercapas cuando estas últimas se superponen.

La utilización de una fuente de radiación luminosa casi monocromática permite, igualmente, controlar la cantidad de fotocebadador absorbido.

En una variante de realización, al menos un 50%, preferentemente al menos un 80%, en peso del peso total del fotocebadador B1 y del fotocebadador B2 se consumen a la salida de la etapa ii).

Durante esta etapa, si quedan unos fotocebadores A1 y A2 en una de las capas y este último es fotosensible a la segunda fuente de radiación luminosa, se consumirá igualmente, en su totalidad eventualmente.

Si la totalidad de los fotocebadores A1 y A2 se consume a la salida de la etapa ii) en una de las capas, los fotocebadores B1 y B2 no se consumen en su totalidad, con el fin de que se favorezca la adherencia con la segunda capa en la etapa iii).

En una variante de realización, al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 %, en peso del peso total del fotocebadador B1 se consume a la salida de la etapa ii) en la primera capa.

Esta disposición mejora la adherencia intercapas y mejora la resistencia a la deslaminación de la pieza compuesta.

En una variante de realización, la segunda composición fotopolimerizable y eventualmente la primera composición fotopolimerizable, comprende un tercer fotocebadador C2, eventualmente C1, que absorbe a la longitud de onda λ_3 y por que dicho procedimiento comprende una etapa v) de aplicación de una tercera fuente de irradiación luminosa

policromática (nm) que comprende $\lambda 3$ (nm), preferentemente que comprende unas longitudes de ondas inferiores o iguales a 350 nm, al conjunto formado por la primera capa y por al menos una segunda capa superpuestas después de la etapa iii) y antes de la etapa iv).

- 5 Esta fotopolimerización tiene como función, en concreto, mejorar el estado de superficie de la pieza compuesta, con el fin de que esté perfectamente seca y polimerizada. Ventajosamente, la dureza de superficie de la pieza compuesta se mejora aplicando una radiación luminosa que comprende unos rayos UV C y UV B.

La tercera fuente de radiación luminosa puede emitirse con una lámpara de mercurio.

- 10 En una variante de realización, dicho procedimiento comprende una etapa vi) de aplicación de dicha segunda fuente de radiación a dicha al menos una segunda capa superpuesta a la primera capa, que tiene lugar después de la etapa iii), y eventualmente antes de la etapa v).

- 15 Esta etapa se efectúa sobre la enésima y última capa superpuesta a la primera capa durante la etapa (iii).

De este modo, si se superponen cinco capas en la etapa (iii), la quinta capa superpuesta al conjunto de las otras capas experimentarán la etapa (vi). En una variante de realización, la fotopolimerización inducida como continuación a la aplicación de la primera fuente de radiación luminosa y/o la segunda fuente de radiación luminosa y/o la tercera fuente de radiación luminosa es radical o catiónica o aniónica o puede cebarse por un ácido o una base.

Se entiende por un ácido o una base, un ácido o una base de Brönsted o un ácido o una base de Lewis.

- 25 En una variante de realización, dicha al menos una primera resina y/o una segunda resina se eligen independientemente de entre: las resinas poliésteres insaturadas, las resinas epoxi, las resinas vinílicas, las resinas fenólicas, las resinas siloxanos, las resinas acrilatos y las resinas metacrilatos.

En una variante, la potencia de la primera fuente de radiación luminosa y/o de la segunda fuente de radiación luminosa es superior o igual a 10 mW/cm², preferentemente superior o igual a 1 W/cm², también preferentemente superior o igual a 2 W/cm².

La potencia suministrada de este modo se focaliza sobre unos espectros casi monocromáticos, lo que permite que se mejoren los rendimientos energéticos y correlativamente que se mejore el dominio de la cinética y del grado de polimerización y, por lo tanto, del consumo de fotocebadores.

Preferentemente, la potencia de la primera fuente de radiación luminosa y/o de la segunda fuente de radiación luminosa es inferior o igual a 500 W/cm², preferentemente inferior o igual a 100 W/cm², y también preferentemente inferior o igual a 10 W/cm².

La potencia puede medirse con la ayuda de un radiómetro Powerpuck comercializado por EIT.

En una variante, la potencia de la tercera fuente de radiación luminosa emite unos rayos de longitud de onda $\lambda 3$ (nm) comprendida en el intervalo [200 nm; 800 nm], también preferentemente en el intervalo [250 nm; 450 nm].

45 Preferentemente, la potencia de la tercera fuente de radiación es superior o igual a 10 mW/cm², preferentemente superior o igual a 1 W/cm², también preferentemente superior o igual a 2 W/cm².

En una variante, la primera capa y la segunda capa se almacenan después de la etapa i) entre dos películas polímeras desprendibles y opacas a la luz visible.

50 Las primera y segunda capas y eventualmente otras capas según la invención que entran en la estructura de la pieza compuesta, pueden almacenarse, de este modo, durante varios días, incluso varios meses.

Las películas desprendibles se eligen de modo que no interactúen y, en concreto, que no peguen, con las capas que recubren.

En una variante, el primer refuerzo y el segundo refuerzo comprenden unas fibras o unos hilos considerado(a)s individualmente o en combinación, en concreto, implementados por tejeduría, tricotado, trenzado y/o unos no tejidos y/o unas partículas, en concreto, elegidos de entre la familia de materiales siguientes: paraaramida, metaaramida, fibras a base de sílice, fibras de vidrio, tereftalato de polietileno, polietileno de alta densidad, poli(p-fenilen-2,6-benzobisoxazol (PBO), el carbono, el carburo de silicio, el hidrato de alúmina, el acero inoxidable, la grava, la arena, las bolas de vidrio, las bolas de aceros, la sílice.

65 En una variante de realización, los fotocebadores A1, A2, B1 y B2 se eligen, independientemente, de entre: las alfa hidroxiacetofenonas, las alquilaminacetofenonas, dialcoxiacetofenonas, las acetofenonas, los cetales bencílicos, los óxidos de acilfosfina, las alfa-aminocetonas aromáticas sustituidas, las benzofenonas, las tioantonas, los aldehídos,

las fenonas hidroxialquiladas, los éteres de benzoínas, los ésteres de oxima, las alfa-sulfonilcetona, los fenilgloxalatos, los metalocenos, las sales de onium.

Descripción de las figuras

- 5
- la figura 1 es un gráfico que representa los espectros de las primera y segunda fuentes de radiación luminosa casi monocromáticas utilizadas en el ejemplo 1 descrito más abajo, así como las absorciones luminosas de los fotocebadores A1, B1 utilizadas en el ejemplo 1. El gráfico incluye en ordenada a la izquierda la densidad óptica (absorción luminosa del fotocebador), en ordenada a la derecha la intensidad relativa de la lámpara y en abscisa las longitudes de ondas (nm); y
 - 10 - la figura 2 es un gráfico que representa los espectros de absorción de los fotocebadores A1 (CQ) y B1 (TX) utilizados en el ejemplo 1 de más abajo y B1 (TPO-L) utilizado en el ejemplo 4 de más abajo y obtenido por medición sobre un espectrómetro UV-visible, el coeficiente de extinción molar (ϵ) se representa en ordenada y las longitudes de ondas (λ) se representan en abscisa. Estos fotocebadores se han elegido de forma arbitraria de
 - 15 entre todos los otros fotocebadores citados en el presente texto para ilustrar el cálculo de las diferencias de absorción luminosa y el comportamiento de los fotocebadores en el procedimiento según la invención.

Descripción detallada de la invención

- 20 La invención se comprenderá mejor con la lectura de los ejemplos de realización descritos a continuación citados a título no limitativo.

Ejemplo 1

- 25 La primera composición fotopolimerizable comprende una primera resina poliéster (por ejemplo, Nuvopol 15-03 comercializada por Mäder, en concreto, 60 partes), un monómero metacrilato (por ejemplo MMA comercializado por Arkema, en concreto, 40 partes), un fotocebador A1 (por ejemplo, Genomer CQ, 1 parte, comercializado por Rahn) y otro fotocebador A11 que tiene un perfil de absorción de la luz cercano a A1 (por ejemplo, Genocure EPD, 2 partes, comercializados por Rahn), un fotocebador B1 (por ejemplo, Genocure ITX, 2 partes, comercializado por Rahn). Tres
- 30 de las capas de refuerzo, en particular, un tejido de fibras de vidrio (por ejemplo, UD 400 TF fabricado por Chomarar) se impregnan de dicha primera composición fotopolimerizable, por ejemplo, por aprestado, luego se prerreticulan por la aplicación de una primera fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, preferentemente al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [430 nm; 470 nm] λ_1 (nm) vale 450 nm, correspondiendo esta etapa a la etapa i) del procedimiento según la
- 35 invención. En este ejemplo preciso, los primero, segundo y tercer refuerzos se impregnan de la misma primera composición fotopolimerizable.

Ventajosamente, la primera fuente de radiación luminosa comprende una lámpara LED (por ejemplo, fabricada por Phoseon), preferentemente con una potencia de 8 W/cm².

- 40 La primera capa de refuerzo impregnada y prepolimerizada se dispone en un molde, luego se somete a una segunda fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, en este ejemplo preciso al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [375 nm; 415 nm], λ_2 (nm) vale 395 nm, a una velocidad de desfile del molde o de desplazamiento de la segunda fuente del orden de 3
- 45 m/min, por ejemplo; correspondiendo esta etapa a la etapa ii). La velocidad de desfile de los refuerzos preimpregnados o de la lámpara es del orden en este ejemplo de 10 m/min. El tiempo de aplicación para la polimerización durante la etapa (i) es de 18 segundos (o sea, 6 segundos por capa).

- 50 La segunda fuente de radiación luminosa comprende, en particular, una lámpara LED (por ejemplo, fabricada por Phoseon), preferentemente con una potencia de 8 W/cm².

En este ejemplo, la lámpara LED tiene una anchura de un metro, teniendo la primera capa, igualmente, una anchura de un metro, el tiempo necesario para la polimerización en esta etapa ii) es del orden de 20 segundos.

- 55 La segunda capa, prepolimerizada en la etapa i), se dispone, entonces, sobre la primera capa. Dicha segunda fuente de radiación luminosa se aplica al conjunto de las primera y segunda capas superpuestas a una velocidad de 3 m/min en el marco de la etapa iii).

- 60 La tercera capa, igualmente prepolimerizada en la etapa i), se superpone a la segunda capa, luego el conjunto de las tres capas superpuestas se somete a la segunda fuente de radiación luminosa, siendo la velocidad de desfile del molde o de la segunda fuente de radiación de 1 m/min para el acabado de superficie. Entonces, está terminada la etapa (iii). El espesor final del producto es de 3 mm +/- 0,1 mm. Entonces, se desmolda (iv) la pieza compuesta terminada.

- 65 Se han efectuado unos ensayos mecánicos en tracción según la norma ISO 527-5 sobre la pieza compuesta terminada, de este modo, se obtiene un módulo de Young de 5060 MPa ± 320 MPa.

Los tiempos de aplicación de las primera y segunda fuentes de radiación luminosa en las etapas (i), (ii) y (iii) para fabricar una pieza compuesta de 1 m*1 m que comprende tres capas es de aproximadamente 118 segundos, o sea, 1 minuto y 48 segundos.

5 En este ejemplo según la invención se utilizan tres pliegues o refuerzos de vidrio, al igual que en el ejemplo 10 del documento de los Estados Unidos US 6.207.726 B1. En este ejemplo 10, la formación de un preimpregnado dura 3 minutos, lo que representa en total 9 minutos para la fabricación de tres preimpregnados. El conjunto formado por tres pliegues se somete, a continuación, a una radiación durante 10 minutos. En total, son necesarios 19 minutos para el preendurecimiento de los preimpregnados y el endurecimiento total de la pieza compuesta que tiene 10 cm², mientras que solamente son necesarios 1 minuto y 48 segundos en el marco de la invención para una pieza compuesta de 1 m².

15 El gráfico de la figura 1 representa los picos de absorción de los fotocebadores A1 y B1. Se observa en este gráfico que los espectros de las lámparas 1 y 2 de absorción son muy estrechos y casi monocromáticos que permiten, de este modo, utilizar unos fotocebadores que tienen unos picos de absorción muy cercanos, pero perfectamente distintos.

20 La elección de los fotocebadores A1 (CQ), B1 (TX) para el ejemplo 1 y BI(TPO-L) para el ejemplo 4 se efectúa, en concreto, gracias a la medición por un espectrómetro UV-Visible del espectro de absorción del fotocebador, presentado en forma del coeficiente de extinción molar (ϵ) en función de la longitud de onda (λ).

25 En este ejemplo 1 preciso, el fotocebador B1 no debe absorber a 450 nm, allí donde solo el fotocebador A1 debe reaccionar. Es imposible tener una absorción completamente nula para un fotocebador, pero si están presentes dos fotocebadores y si uno absorbe mayoritariamente la luz a una longitud de onda dada con respecto al otro fotocebador, es posible admitir que el fotocebador B1 tiene un efecto desdeñable sobre la polimerización debida al fotocebador A1 durante la etapa i).

30 De acuerdo con la ley de Beer-Lambert (ec. (1) de más abajo), para un espesor equivalente que hay que polimerizar de (1) y para una concentración molar igual a (C), es posible establecer la ecuación (2) de más abajo:

$$(1) DO = \epsilon * l * C$$

35 (2) Para $\lambda=450$ nm, en el acetonitrilo: $DO(A1(CQ)) / DO(B1(TX)) = \epsilon(A1(CQ)) / \epsilon(B1(TX))$

$$(3) DO = - \log(I/I_0) \text{ de donde } I(A1(CQ))/I(B1(TX))=10^{(\epsilon(A1(CQ)) / \epsilon(B1(TX)))}$$

Para la lámpara 1, a 450 nm, las relaciones de intensidad luminosa absorbida (I) calculadas son:

40 $I(A1(CQ)) = 10^{9,2} \cdot I(B1(TPO-L))$

$$I(A1(CQ))=10^{4,6} \cdot I(B1(TX))$$

45 A1 (CQ) absorbe a 450 nm (la lámpara 1), ~40.000 veces más de luz que B1 (TX) y ~ 1 millardo 500 millones de veces más de luz que B1 (TPO-L). Como comparativa, las absorciones luminosas de B1 (TX) y B1 (TPO-L) son bastante desdeñables para la lámpara 1 con respecto a la absorción luminosa de A1(CQ).

Ejemplo 2

50 La primera composición fotopolimerizable comprende una primera resina que comprende un oligómero de acrilato (por ejemplo, Genomer 4315 fabricada por Rahn, en concreto, 60 partes), y unos monómeros acrilatos (por ejemplo, SR351 fabricado por Sartomer, 30 partes, EBECRYL 114 fabricado par CYTEC, 10 partes), un fotocebador A1 (por ejemplo, Genomer CQ, 1 parte) combinado con un fotocebador que tiene un perfil de absorción cercado al perfil de absorción del fotocebador A1 (por ejemplo, Genocure EPD, 2 partes, fabricados por Rahn), un fotocebador B1 (por ejemplo, Irgacure 819, 1 parte, fabricado por CIBA), un fotocebador C1 (por ejemplo, Genocure DMHA, 2 partes, fabricados por Rahn).

60 Se impregnan cinco capas de refuerzo, comprendiendo cada una una hoja de fibras de vidrio, en particular, del orden de 300 g/m² (por ejemplo, fabricada por Saint-Gobain) de dicha primera composición fotopolimerizable, por ejemplo, por aprestado, luego se somete a una primera fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, preferentemente al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [430 nm; 470 nm] λ_1 (nm) vale 450 nm; correspondiendo esta etapa a la etapa i).

65 En particular, la primera fuente de radiación luminosa comprende una lámpara LED (por ejemplo, fabricada por Phoseon), preferentemente con una potencia de 8 W/cm². La velocidad de desfile de los refuerzos preimpregnados o de la lámpara es del orden en este ejemplo de 10 m/min. El tiempo de aplicación para la polimerización durante la

etapa (i) es de 30 segundos (o sea, 6 segundos por capa).

La primera capa de refuerzo preimpregnado y prepolimerizado se dispone en un molde, luego se somete a una segunda fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, preferentemente al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [375 nm; 415 nm] λ_2 (nm) vale 395 nm, a una velocidad de desfile del molde o de desplazamiento de la segunda fuente del orden de 3 m/min, por ejemplo; correspondiendo esta etapa a la etapa ii).

La segunda fuente de radiación luminosa comprende, en particular, una lámpara LED (por ejemplo, fabricada por Phoseon), preferentemente con una potencia de 8 W/cm².

En este ejemplo, la lámpara LED tiene una anchura de un metro, teniendo la primera capa, igualmente, una anchura de un metro, el tiempo necesario para la polimerización en esta etapa ii) es del orden de 20 segundos.

La segunda capa de refuerzo preimpregnado y prepolimerizado se dispone sobre la primera capa, luego se somete a dicha segunda fuente de radiación luminosa en las mismas condiciones de velocidad y de potencia.

Una tercera capa de refuerzo preimpregnado y prepolimerizado se dispone sobre la segunda capa, luego se somete a dicha segunda fuente de radiación luminosa, asimismo para la cuarta capa de refuerzo preimpregnado y prepolimerizado dispuesta sobre la tercera capa y sometida a dicha segunda fuente de radiación luminosa.

La quinta y última capa de refuerzo preimpregnado y prerreticulado se superpone al conjunto formado por las cuatro capas, luego se somete a dicha segunda fuente de radiación en las mismas condiciones de velocidad y de potencia.

Los tiempos de aplicación de las primera y segunda fuentes de radiación luminosa en las etapas (i), (ii) y (iii) para fabricar una pieza compuesta de 1 m*1 m que comprende cinco capas es de aproximadamente 130 segundos. El conjunto formado por las cinco capas se somete a una tercera fuente de radiación luminosa a velocidad del orden de 10 m/min para el acabado de superficie de la pieza compuesta. Esta etapa que corresponde a la etapa v) según la invención dura 6 segundos para un conjunto formado por cinco capas que tienen una anchura de 1 metro. La duración total de las etapas (i) a (iii) y (v) es, de este modo, de 136 segundos para una pieza compuesta de 1 m*1 m.

Al comprender dicha tercera radiación luminosa una lámpara UV de Mercurio policromática (ED-Ray) de una potencia luminosa: UV-C (250 nm-260 nm)=0,2 W/cm², UV-B (280 nm-320 nm)=0,75 W/cm², UV-A (320 nm-390 nm)=0,95 W/cm², UV-V (395 nm-445 nm)=0,8 W/cm², siendo la potencia total de 2,7 W/cm². Estas potencias se han medido con un radiómetro PowerPuck.

La pieza compuesta se desmolda a continuación, luego se prueba en tracción según la norma ISO 527-4. Se obtiene un módulo de Young de 2.090 MPa \pm 260 MPa.

Ejemplo 3

La primera composición fotopolimerizable comprende una primera resina que comprende un oligómero epoxi (por ejemplo, Genomer 7210 comercializada por Rahn, en concreto, 60 partes), un monómero (por ejemplo, UVACURE 1500 comercializado por Cytec, en concreto, 40 partes), un fotocebadador A1 (por ejemplo, Irgacure 270 comercializado por CIBA, 1 parte) y un fotocebadador B1 (por ejemplo, Irgacure 250 comercializado por CIBA, 2 partes).

Se impregnan cuatro capas de refuerzo, en particular, una mezcla de fibra de vidrio y de carbono, en concreto, comercializada por Chomarat, que comprende 127 g/m² de vidrio y 40 g/m² de carbono, de dicha primera composición fotopolimerizable, por ejemplo, por aprestado, luego se prerreticulan por la aplicación de una primera fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, preferentemente al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [345 nm; 385 nm] λ_1 (nm) vale 365 nm, correspondiendo esta etapa a la etapa i).

La velocidad de aplicación de la primera fuente de radiación es de 3 m/min. El tiempo de aplicación para la polimerización durante la etapa (i) es de 80 segundos (o sea, 20 segundos por capa).

En este ejemplo preciso, los primero, segundo, tercero y cuarto refuerzos se impregnan de la misma primera composición fotopolimerizable.

Ventajosamente, la primera fuente de radiación luminosa comprende una lámpara LED (por ejemplo, fabricada por Phoseon), preferentemente con una potencia de 2 W/cm².

La primera capa de refuerzo impregnado y prepolimerizado se dispone en un molde, luego se somete a una segunda fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, en este ejemplo preciso al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [295 nm; 335 nm], λ_2

(nm) vale 315 nm, a una velocidad de desfile del molde o de desplazamiento de la segunda fuente del orden de 1 m/min, por ejemplo; correspondiendo esta etapa a la etapa ii).

La segunda fuente de radiación luminosa comprende, en particular, una lámpara LED AlGaIn (por ejemplo, fabricada por Roithner Laser Technic), preferentemente con una potencia de 2 W/cm².

5 La segunda capa, prepolimerizada en la etapa i), se dispone, entonces, sobre la primera capa. Dicha segunda fuente de radiación luminosa se aplica al conjunto de las primera y segunda capas superpuestas para la realización de la etapa de ii) a una velocidad de 1 m/min.

10 La tercera capa, igualmente prepolimerizada en la etapa i), se superpone a la segunda capa, luego el conjunto de las tres capas superpuestas se somete a dicha segunda fuente de radiación luminosa a una velocidad de 1 m/min. Luego, la cuarta capa, igualmente prepolimerizada en la etapa i), se superpone a la tercera capa, luego el conjunto de las cuatro capas superpuestas se somete a dicha segunda fuente de radiación luminosa, disminuyéndose entonces la velocidad de desfile del molde o de la segunda fuente de radiación a 0,5 m/min para el acabado de superficie. El espesor final del producto es de 4 mm +/- 0,1 mm. Los tiempos de aplicación de las primera y segunda fuentes de radiación luminosa en las etapas (i), (ii) y (iii) para fabricar una pieza compuesta de 1 m*1 m que comprende cuatro capas es de aproximadamente 380 segundos, o sea, 6 minutos y 20 segundos. En este documento, es conveniente señalar que el tiempo de endurecimiento total es más elevado, ya que los cuatro refuerzos comprenden cada uno carbono. Entonces, la pieza compuesta terminada se desmolda (iv).

20 Se han efectuado unos ensayos mecánicos en tracción según la norma ISO 527-5 sobre la pieza compuesta terminada; de este modo, se obtiene un módulo de Young de 8510 MPa ± 300 MPa.

Ejemplo 4

25 La primera composición fotopolimerizable comprende una primera resina que comprende un oligómero viniléster (por ejemplo, Atlac E-Nova 6212 comercializada por DSM, en concreto, 70 partes), un monómero acrilato (por ejemplo, SR9020 comercializado por Cytec, en concreto, 30 partes), un fotocebador A1 (por ejemplo, Irgacure 784 comercializado por CIBA, 1 parte) y un fotocebador B1 (por ejemplo, Lucirin TPO-L, 2 partes).

30 Dicha composición comprende, igualmente, unas microesferas de vidrio (comercializados por 3M, 10 partes) y trihidrato de alúmina (Apyral 60CD de Nabaltec, 10 partes).

35 Se impregnan cuatro capas de refuerzo, en particular, que comprenden cada una un hilo continuo de vidrio E (Vetrotex Owens Corning), de dicha primera composición fotopolimerizable, por ejemplo, por pulverización, luego se prerreticulan por la aplicación de una primera fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, preferentemente al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [440 nm; 450 nm] λ_1 (nm) vale 445 nm, correspondiendo esta etapa a la etapa i).

40 La velocidad de aplicación de la primera fuente de radiación es de 10 m/min. En este ejemplo preciso, los primero, segundo, tercero y cuarto refuerzos se impregnan de la misma primera composición fotopolimerizable. El tiempo de aplicación para la polimerización durante la etapa (i) es de 24 segundos (o sea, 6 segundos por capa).

45 Ventajosamente, la primera fuente de radiación luminosa comprende una lámpara de diodo láser (por ejemplo, fabricada Laser DPSS OEM), preferentemente con una potencia de 2,75 W/cm².

50 La primera capa de refuerzo preimpregnada y prepolimerizada se dispone en un molde, luego se somete a una segunda fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número, en este ejemplo preciso al menos un 95 % en número, de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [385 nm; 425 nm], λ_2 (nm) vale 405 nm, a una velocidad de desfile del molde o de desplazamiento de la segunda fuente del orden de 3 m/min, por ejemplo; correspondiendo esta etapa a la etapa ii).

55 La segunda fuente de radiación luminosa comprende, en particular, una lámpara LED (por ejemplo, fabricada por Phoseon), preferentemente con una potencia de 8 W/cm². La segunda capa, prepolimerizada en la etapa i), se dispone, entonces, sobre la primera capa. Dicha segunda fuente de radiación luminosa se aplica al conjunto de las primera y segunda capas superpuestas para la realización de la etapa ii) a una velocidad de 1 m/min.

60 La tercera capa, igualmente prepolimerizada en la etapa i), se superpone a la segunda capa, luego el conjunto de las tres capas superpuestas se somete a dicha segunda fuente de radiación luminosa a una velocidad de 1 m/min. Luego, la cuarta capa, igualmente prepolimerizada en la etapa i), se superpone a la tercera capa, luego el conjunto de las cuatro capas superpuestas se somete a dicha segunda fuente de radiación luminosa, siendo entonces la velocidad de desfile del molde o de la segunda fuente de radiación de 0,5 m/min para el acabado de superficie. El espesor final del producto es de 4 mm +/- 0,1 mm. Los tiempos de aplicación de las primera y segunda fuentes de radiación luminosa en las etapas (i), (ii) y (iii) para fabricar una pieza compuesta de 1 m*1 m que comprende cuatro capas es de aproximadamente 104 segundos. Entonces, la pieza compuesta terminada se desmolda (iv).

65

ES 2 668 306 T3

Se han efectuado unos ensayos mecánicos en tracción según la norma ISO 527-5 sobre la pieza compuesta terminada, de este modo, se obtiene un módulo de Young de $6.250 \text{ MPa} \pm 200 \text{ MPa}$.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una pieza compuesta, **caracterizado por que** comprende las siguientes etapas:

- 5 i) someter una primera capa que comprende un primer refuerzo impregnado de una primera composición fotopolimerizable y al menos una segunda capa que comprende un segundo refuerzo impregnado de una segunda composición fotopolimerizable a una primera fuente de radiación luminosa de la que al menos un 80 % en número de los rayos emitidos tienen unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [λ_1 nm - 20 nm; λ_1 nm + 20 nm];
- 10 ii) aplicar una segunda fuente de radiación luminosa a dicha primera capa dispuesta en un molde al menos un 80 % en número de los rayos emitidos por la segunda fuente de radiación luminosa teniendo unas longitudes de ondas comprendidas en el intervalo [λ_2 nm - 20 nm; λ_2 nm + 20 nm], $\lambda_2 < \lambda_1$;
- iii) disponer dicha al menos una segunda capa sobre dicha primera capa, luego aplicar dicha segunda fuente de radiación luminosa a la segunda capa superpuesta a la primera capa;
- 15 iv) desmoldar la pieza compuesta obtenida;

y **por que** la primera composición fotopolimerizable comprende al menos una primera resina que tiene al menos un grupo reactivo y al menos dos fotocebadores A1, B1 y la segunda composición fotopolimerizable comprende al menos una segunda resina que tiene al menos un grupo reactivo y al menos dos fotocebadores A2, B2, absorbiendo los fotocebadores A1 y A2 la primera fuente de radiación luminosa y eventualmente la segunda fuente de radiación luminosa y absorbiendo los fotocebadores B1 y B2 la segunda fuente de radiación luminosa, generando los fotocebadores A1, B1 y A2, B2 unas especies reactivas adecuadas para reaccionar con el grupo reactivo respectivamente de la primera resina y de la segunda resina para cebar la reacción de polimerización de dicha resina;

20 la primera composición fotopolimerizable es idéntica a la segunda composición polimerizable o diferente de esta última debido a la resina, el grupo reactivo o también los fotocebadores A1, B1; A2, B2, siendo el primer refuerzo idéntico al o diferente del segundo refuerzo.

25

2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el fotocebador B1 y/o el fotocebador B2 tienen un pico de absorción que no pertenece al intervalo [λ_1 nm - 20 nm; λ_1 nm + 20 nm].

30

3. Procedimiento de fabricación según la una o la otra de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** la longitud de ondas λ_1 está comprendida en el intervalo [350 nm; 550 nm] y la longitud de ondas λ_2 está comprendida en el intervalo [200 nm; 450 nm].

35

4. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** $\lambda_2 + 30$ nm $\leq \lambda_1$.

5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las etapas (ii), (iii), y opcionalmente la etapa (i) y/o la etapa (iv), se efectúan de manera automatizada con la ayuda de un dispositivo automatizado mecánico, de modo que cada etapa esté efectuada de manera secuencial según una duración predeterminada.

40

6. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** al menos un 50 % en peso del peso total del fotocebador A1 y del fotocebador A2 se consumen a la salida de la etapa i).

45

7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** al menos un 80 %, en peso del peso total del fotocebador A1 y del fotocebador A2 se consumen a la salida de la etapa i).

50 8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** al menos un 50 % en peso del peso total del fotocebador B1 y del fotocebador B2 se consumen a la salida de la etapa ii).

9. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 8, **caracterizado por que** al menos un 80 %, en peso del peso total del fotocebador B1 y del fotocebador B2 se consumen a la salida de la etapa ii).

55

10. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** al menos un 90% en peso del peso total del fotocebador B1 se consume a la salida de la etapa ii) en la primera capa.

60 11. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 10, **caracterizado por que** al menos un 95 % en peso del peso total del fotocebador B1 se consume a la salida de la etapa ii) en la primera capa.

12. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** la segunda composición fotopolimerizable, y eventualmente la primera composición fotopolimerizable, comprende un tercer fotocebador C2, eventualmente C1, que absorbe a la longitud de onda λ_3 y **por que** dicho procedimiento comprende una etapa v) de aplicación de una tercera fuente de radiación luminosa policromática nm que comprende λ_3 nm al conjunto formado por la primera capa y por al menos una segunda capa superpuestas después de la etapa

65

iii) y antes de la etapa iv).

- 5 13. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la tercera fuente de radiación luminosa policromática nm, que comprende λ_3 nm, comprende unas longitudes de ondas inferiores o iguales a 350 nm.
- 10 14. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** comprende una etapa vi) de aplicación de dicha segunda fuente de radiación a la segunda capa superpuesta a la primera capa, que tiene lugar después de la etapa iii), y eventualmente antes de la etapa v).
- 15 15. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la fotopolimerización inducida como continuación a la aplicación de la primera fuente de radiación y/o la segunda fuente de radiación y/o la tercera fuente de radiación es radical o catiónica o aniónica o puede cebarse por un ácido o una base.
- 20 16. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la potencia de la primera fuente de radiación luminosa y/o de la segunda fuente de radiación luminosa es superior o igual a 10 mW/cm².
- 25 17. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 16, **caracterizado por que** la potencia de la primera fuente de radiación luminosa y/o de la segunda fuente de radiación luminosa es superior o igual a 2 W/cm².
- 30 18. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado por que** dicha al menos una primera resina y/o una segunda resina se eligen independientemente de entre: las resinas poliésteres insaturadas, las resinas epoxi, las resinas vinílicas, las resinas siloxanos, las resinas fenólicas, las resinas acrilatos y las resinas metacrilatos.
- 35 19. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado por que** la primera capa y la segunda capa se almacenan después de la etapa i) entre dos películas polímeras desprendibles y opacas a la luz visible.
- 40 20. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado por que** el primer refuerzo y el segundo refuerzo comprenden unas fibras o unos hilos considerado(a)s individualmente o en combinación; y/o unos no tejidos; y/o unas partículas.
- 45 21. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado por que** los fotocebadores A1, A2, B1 y B2 se eligen, independientemente, de entre: las alfa hidroxiacetofenonas, las alquilaminoacetofenonas, dialcoxiacetofenonas, las acetofenonas, los cetales bencílicos, los óxidos de acilfosfina, las alfaaminocetonas aromáticas sustituidas, las benzofenonas, las tioxantonas, los aldehídos, las fenonas hidroxialquiladas, los éteres de benzoinas, los ésteres de oxima, las alfa-sulfonilcetona, los fenilgloxalatos, los metalocenos, las sales de onium.

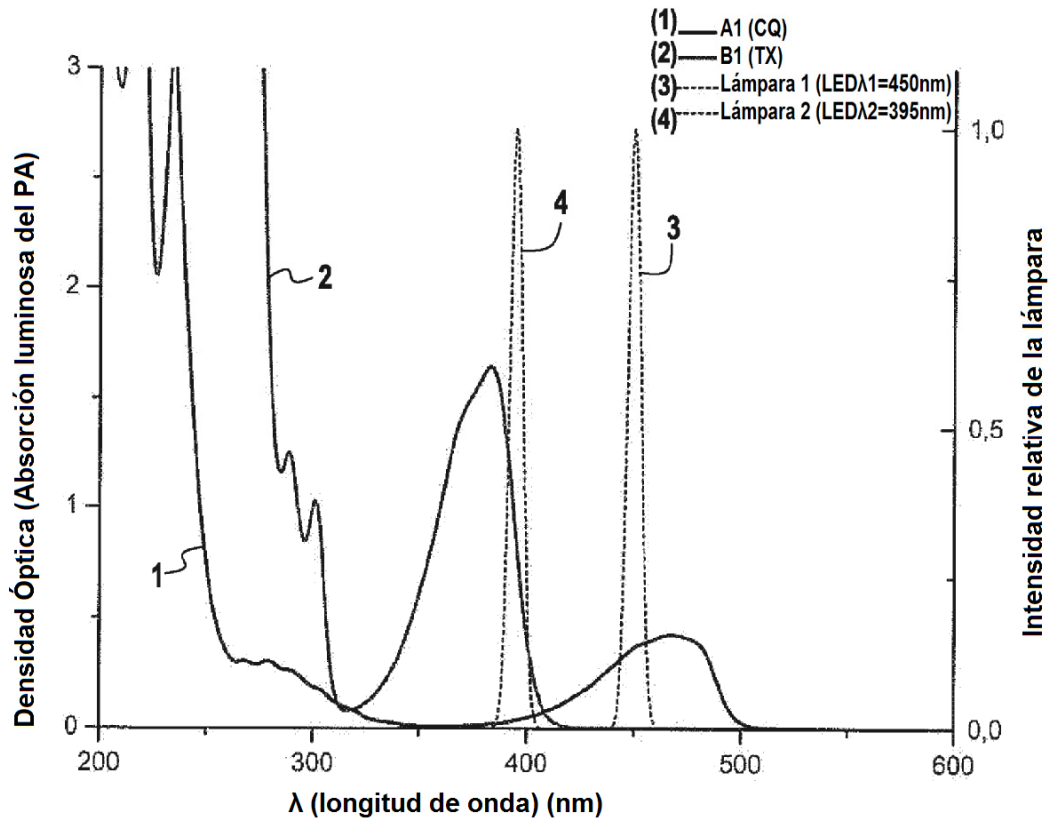


FIG.1

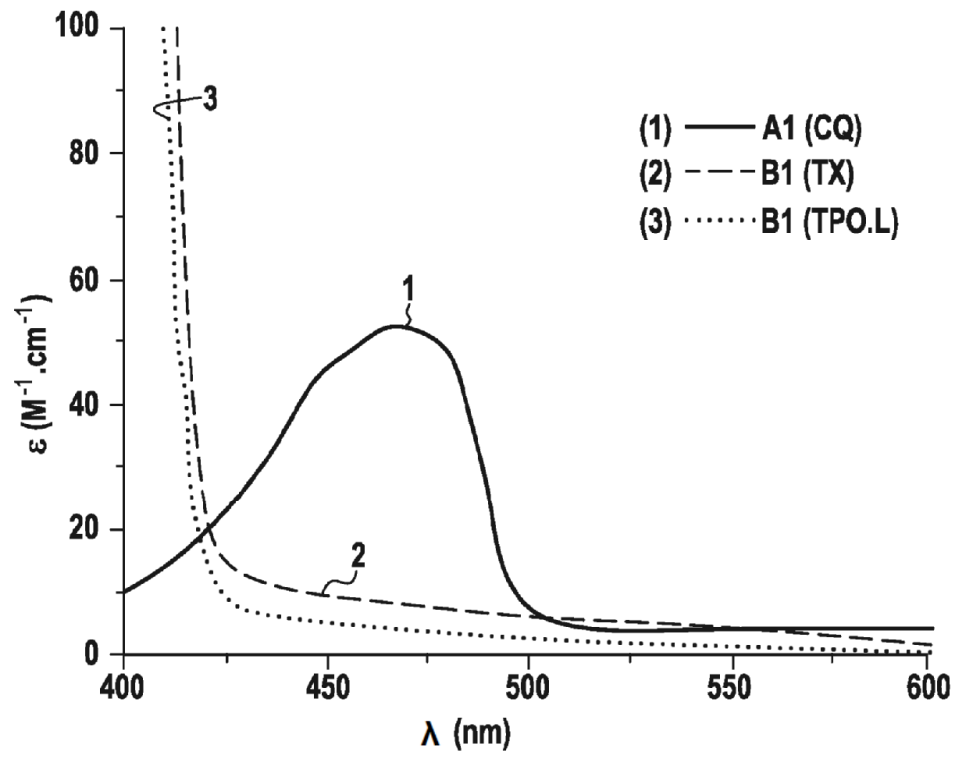


FIG.2