

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 895**

51 Int. Cl.:

B29C 70/50 (2006.01)

B29B 15/12 (2006.01)

B32B 5/02 (2006.01)

B32B 5/08 (2006.01)

B32B 5/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2010 PCT/US2010/001658**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10144134**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10734374 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2440390**

54 Título: **Procedimiento de suministro de una resina termoplástica y/o reticulante a una estructura laminada compuesta**

30 Prioridad:
11.06.2009 US 456117

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2018

73 Titular/es:
**SPUNFAB, LTD. (100.0%)
175 Muffin Lane
Cuyahoga Falls, OH 44223, US**

72 Inventor/es:
KEUCHEL KENNETH HERBERT

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 675 895 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 suministro de una resina termoplástica y/o reticulante a una estructura laminada compuesta

Antecedentes de la invención

5 La industria marítima, automotriz, de transporte por carretera, ferroviaria, aeroespacial, de defensa, recreativa, química, de infraestructura y de otro tipo recurren a los materiales compuestos para aprovechar sus propiedades únicas, especialmente al ser libres de corrosión o resistentes a la corrosión y tener una alta relación resistencia peso. Los compuestos también son resistentes a la fatiga y al ataque químico. Ofrecen un alto potencial de resistencia y rigidez en componentes livianos. Sin embargo, existe una necesidad de desarrollar procedimientos de fabricación de compuestos, especialmente con tiempos de ciclo reducidos, que reducen drásticamente el coste de los materiales compuestos, especialmente las estructuras grandes, al tiempo que conservan su alta resistencia y rigidez. Un compuesto reforzado con fibras en el que se impregna (infunde) un haz de fibras de refuerzo continuo con una resina se denomina en general preimpregnado, y se usa ampliamente como base para moldearse en los miembros de vehículos de motor y aviones, materiales industriales generales y, además, aplicaciones deportivas y de ocio tales como palos de golf.

15 La infusión de preformas secas de fibras de alto módulo con resina húmeda, con el uso de vacío (presión atmosférica) como fuerza motriz, es conocida en la técnica anterior. Aunque puede haber ejemplos anteriores, el procedimiento de Marco (Patente de Estados Unidos No. 2,495,640) se utilizó por primera vez a principios de la década de 1940, Palmer (Patente de Estados Unidos No, 4,942,013) y Seemann (Patente de Estados Unidos No, 4,902,215) son ejemplos más recientes. También hay varios otros enfoques cubiertos en la literatura sobre tecnología compuesta: RIRM, RIFT y UVVaRTM. El procedimiento de infusión en Vacío de doble bolsa de Boeing (DBVI), descrito en la solicitud de patente de los EE. UU. No. 09/731.945, hace numerosas reivindicaciones con respecto al control de la infusión asistida por vacío con un medio de distribución de resina, múltiples puertos o canales. Seemann ha sido galardonado con otras patentes que tienen que ver principalmente con la integración de una matriz de distribución de resina en una bolsa reutilizable, tales como las patentes de Estados Unidos números 25 5.052,906; 5,316,462; 5,439,635; y 5,958,325.

La física del procedimiento de infusión requiere un diferencial de presión a través de la preforma para impulsar la infusión de la resina en la preforma. Los enfoques tradicionales infunden la resina a presión atmosférica total, es decir, el depósito del que se extrae la resina está abierto a la atmósfera. Durante la infusión a medida que la preforma se llena de resina, la presión dentro de la bolsa de vacío (es decir, la lámina exterior impermeable que contiene el flujo de resina durante la infusión) en el volumen lleno se acerca a la presión fuera de la bolsa, concretamente a la presión atmosférica. Debido a que la infusión de resina solo al vacío se basa únicamente en la sobrepresión de la atmósfera para restringir la preforma debajo de la bolsa contra la superficie de formación, este aumento de la presión dentro de la bolsa reacciona contra la presión atmosférica anterior. La diferencia de presión restante entre la que está dentro de la bolsa y la presión atmosférica (es decir, la presión de compactación neta) es toda la presión que queda para restringir la preforma de fibra en la superficie de formación. Este diferencial de presión variará dependiendo de una serie de factores que incluyen el perfil del gradiente de presión, por lo tanto, la permeabilidad de los materiales que se infunden, y la secuencia de tiempo de sujeción de las líneas de entrada y salida. El espesor final de un dado de la preforma. La compactación se logra presionando la preforma para lograr su fracción de volumen de fibra terminada. Lograr una alta fracción de volumen de fibra requiere compactación contra la superficie de formación. La restricción apropiada de la preforma contra la superficie de formación durante y después de la infusión hasta que la resina se cure es crítica para obtener una estructura de alto rendimiento que resulta que tiene un alto volumen de fibra. Si la presión neta de compactación es insuficiente (en el VaRTM tradicional, puede acercarse a cero), la preforma puede flotar libremente en la resina o volver a salir de su estado compactado, dando lugar a fracciones de volumen de fibra reducidas.

45 Seemann Composites, Inc. ha producido una variedad de estructuras compuestas utilizando el procedimiento de moldeo por infusión de resina compuesta Seemann (SCRIMP) desde paneles planos hasta estructuras de ala de demostración complejas (Boeing-LB 1998-2000), con la intención de utilizar SCRIMP para hacer piezas aeroespaciales. Un problema común con estas estructuras y paneles ha sido menor que los volúmenes de fibra deseados y, concomitantemente, más alto que el grosor final deseado por capa para el uso aeroespacial. El intervalo preferido para la fracción de volumen de fibra de carbono en compuestos aeroespaciales está nominalmente en el extremo más alto de lo que se puede obtener, nominalmente del 52-60%, dependiendo de la preforma que se está infundiendo. El volumen de fibra deseado depende en gran medida del tipo de trenzado u otra arquitectura de fibra y del tamaño y cantidad de estopa de carbono, por ejemplo. Los laminados y estructuras Seemann Composites hechos para Boeing típicamente tenían una fracción de volumen de fibra inferior al rango deseado. El control del espesor del compuesto a través de las pulgadas por centímetro de capa es importante para controlar el peso resultante del material compuesto. En la infusión de resina tradicional, la falla para optimizar el grosor a menudo significa que cada capa es más gruesa de lo necesario. La resina que no tiene refuerzo de fibra tiene poca resistencia, por lo que las capas no controladas en un laminado pueden formar un patrón de áreas de alta resistencia intercaladas entre las áreas de menor resistencia. El laminado general tendrá una resistencia menor que un laminado consolidado apropiadamente que tiene el espesor de capa óptimo, y generalmente requerirá más capas para lograr la resistencia deseada. Más capas se traducen en más material y más mano de obra, lo que hace que

las piezas ya caras sean aún más caras. También se traduce en más peso, reduciendo el rendimiento general del sistema aeroespacial en el que se utilizan los materiales compuestos.

5 Como se describe en la patente U.S. 4.902.215, Seemann indujo flujo y presión preferenciales en el medio de flujo por encima de la preforma de fibra dentro de la bolsa de vacío para distribuir la resina de infusión en una red sobre la preforma. La fuerza motriz es una presión diferencial o presión de la cabeza creada principalmente mediante la reducción de la presión dentro de la bolsa con una bomba de vacío. La presión atmosférica sobre la resina empuja la resina en la bolsa a través de un tubo de entrada. La resina que entra en la bolsa encuentra el medio de flujo utilizado para canalizar la resina a la preforma de fibra subyacente. La resina fluye lateralmente a través del medio de flujo sobre la preforma y, posteriormente, hacia abajo en la preforma. La preforma normalmente tiene la menor permeabilidad al flujo (es decir, la mayor resistencia al flujo de la resina de infusión). Los materiales compuestos de alto rendimiento se fabrican actualmente a partir de productos preimpregnados. Las cintas tejidas o unidireccionales de los preimpregnados se colocan sobre un mandril de conformado ("tendido") a mano o a máquina. Con frecuencia se requiere desbaste (compactación) entre capas en un laminado para eliminar el aire antes de que los laminados sean envasados al vacío (es decir, encerrados en una atmósfera inerte al vacío para retirar los volátiles emitidos liberados durante el curado de la resina) y consolidados (es decir, expuestos a temperatura y presión en un ciclo de curado) en autoclaves o prensas para lograr altos componentes de volumen de fibra. Los materiales preimpregnados son típicamente caros (especialmente aquellos que usan fibra de carbono de alto módulo). Los materiales preimpregnados en bruto tienen vidas útiles limitadas debido a que las resinas que impregnan las fibras pueden continuar reaccionando ("avanzar") a temperatura ambiente. El avance de la resina afecta negativamente a las propiedades del compuesto resultante.

20 Como se requiere que un artículo moldeado obtenido moldeando una preimpregnación tenga un buen aspecto superficial y propiedades mecánicas, es necesario impregnar o infundir suficientemente el haz de fibras de refuerzo con una resina y reducir los huecos lo más lejos posible. En este caso, la impregnación se refiere a un estado en el que la resina termoplástica se impregna entre las fibras individuales del haz de fibras de refuerzo sustancialmente sin ninguna holgura entre las fibras.

25 El documento EP 2 138 530 A1 divulga materiales preimpregnados que comprenden una capa de haces de fibras impregnadas con un prepolímero de baja viscosidad y una capa adicional de una resina termoplástica, en particular como se expone en los ejemplos y las reivindicaciones. De acuerdo con este documento, se pasa un haz de fibras de carbono sobre un rollo para adherir una cantidad dada de un polímero por unidad de longitud del haz de fibras de carbono. Se muestra que este haz de fibras de carbono infundido sirve como núcleo en una estructura de núcleo de funda, en la que el núcleo está rodeado por la resina termoplástica.

30 El documento WO 2006/111037 A divulga un material compuesto procesable en estado fundido que comprende al menos una tela no tejida que consiste en fibras termoplásticas y otra capa que comprende una tela o lienzo de fibras de refuerzo. Estas referencias describen un material compuesto estratificado con una capa termoplástica entre la capa de fibras de refuerzo.

35 El documento WO 2008/056123 A divulga un material compuesto multicapa. Una capa de resina polimérica se intercala entre capas de refuerzo de fibra para unir las capas de refuerzo de fibra y formar material compuesto de múltiples capas. Este procedimiento también proporciona una estructura estratificada con una capa de fibra termoplástica entre las capas de fibra de refuerzo.

40 En los últimos años, se han desarrollado preimpregnados de una forma combinada y una forma de recombinación discontinua. Una forma combinada se refiere a una forma compuesta en la que se fabrica una resina termoplástica continua para existir como fibras en un haz continuo de fibras de refuerzo. Una forma discontinua convergente se refiere a una forma compuesta con fibras de resina termoplásticas o termoestables discontinuas en un haz continuo de fibras de refuerzo.

45 Por ejemplo, el documento JP60-209033A divulga un procedimiento de producción de un preimpregnado de una forma combinada que comprende un haz de fibras de refuerzo continuo y un haz continuo de fibras de resina termoplástica. Esta forma es excelente en capacidad de drapeado, ya que un preimpregnado en sí mismo ya está impregnado con una resina y, además, dado que el haz de fibras de refuerzo y la resina están dispuestos cerca. Sin embargo, cuando el preimpregnado se lleva o se configura de acuerdo con un molde, el haz de fibras de refuerzo y la resina pueden separarse, y entonces se necesita una etapa preliminar de hacer girar la resina termoplástica en un multifilamento.

50 El documento JP03-47713A divulga un procedimiento de producción de un preimpregnado de una forma discontinua entremezclada, que comprende las etapas de colocar una lámina que comprende fibras discontinuas cortas de resina termoplástica cortadas a una longitud de 20 mm a 200 mm orientadas al azar sobre un haz de fibras continuas de refuerzo, y mezclar a la fuerza con un chorro de agua. El problema de que el haz de fibras de refuerzo separa las fibras de resina termoplástica no surge. Sin embargo, dado que las fibras de resina termoplástica están dispuestas como fibras cortas, el preimpregnado se vuelve voluminoso y tiene un problema de caída tal que no puede conformarse fácilmente, dependiendo de la forma del molde. Además, dado que se usa un chorro de agua, puede hacer que las fibras de refuerzo se rompan o se curven, y surge el problema de que el artículo moldeado

puede tener una apariencia superficial inferior y propiedades mecánicas. Por lo tanto, se requiere hacer girar una resina termoplástica en multifilamentos y cortarlos en fibras cortas usando un cortador.

Como se mencionó, los productos preimpregnados tienen una vida útil limitada. En algunas formulaciones, la resina se lleva a la fibra como una laca o barniz que contiene los reactivos monoméricos que producirán el polímero deseado en el material compuesto (es decir, productos preimpregnados del tipo PMR). En otras formulaciones, la resina es un polímero termoendurecible de peso molecular relativamente bajo que se reticula durante el curado para formar el polímero deseado. La resina se mantiene y se usa en su estado incompleto para que permanezca líquida y se pueda impregnar en la fibra o el tejido. La reacción de las sustancias reaccionantes monoméricas del polímero (es decir, su avance) antes del ciclo de curado previsto afecta negativamente a la calidad del compuesto final porque no será adecuado para el procesamiento posterior.

Las técnicas de moldeo líquido tales como el moldeo por transferencia, la infusión de película de resina, el moldeo por transferencia de resina y el moldeo por inyección de reacción estructural (SRIM) típicamente requieren moldes metálicos coincidentes caros y prensas o autoclaves de alto tonelaje. Las piezas producidas con estos procedimientos generalmente están limitadas en tamaño y geometría. Las resinas de moldeo líquidas convencionales no proporcionan las propiedades necesarias para muchas aplicaciones para los materiales compuestos.

Cuando se fabrica una estructura laminada de material compuesto impregnada con resina termoplástica o reticulante, el suministro del sistema de resina es a veces difícil debido a la alta viscosidad de dichas resinas termoplásticas o incluso algunas reticulantes. Al infundir la resina desde el exterior del haz de fibras de alto módulo, como fibras de carbono o fibras de tereftalamida de polifenileno Kevlar®, puede ser difícil recubrir completamente de manera sustancial la resina ("humedecer") en todas las fibras de alto módulo dentro de los haces de hilo.

Los materiales termoplásticos o reticulantes reforzados tienen una amplia aplicación en, por ejemplo, las industrias aeroespacial, automotriz, industrial/química y de artículos deportivos. Las resinas reticulantes pueden impregnarse en el material de refuerzo antes del curado, mientras que tales materiales resinosos tienen una viscosidad menor. Las composiciones termoplásticas son más difíciles de impregnar en el material de refuerzo debido a sus viscosidades comparativamente más altas. Por otro lado, las composiciones termoplásticas ofrecen una serie de beneficios sobre las composiciones de reticulación. Por ejemplo, los preimpregnados termoplásticos son más fáciles de fabricar en artículos. Otra ventaja es que los artículos termoplásticos pueden reciclarse. Además, se puede lograr una amplia variedad de propiedades mediante la selección adecuada de la matriz termoplástica.

Los materiales plásticos reforzados con fibra se fabrican generalmente impregnando primero el refuerzo de fibra con resina para formar un preimpregnado, luego consolidando dos o más preimpregnados en un laminado, opcionalmente con etapas de formación adicionales. Como se discutió anteriormente, la consolidación de los haces de fibras es típicamente necesaria para eliminar vacíos entre las fibras que resultan de la incapacidad de la resina para desplazar completamente el aire del haz de fibras, estopa o mechado durante los procedimientos que se han usado para impregnar (infundir) las fibras con resina. Los hilos, estopas, capas o capas de preimpregnados impregnados individualmente se suelen consolidar por calor y presión o con calor y vacío, como por moldeo con bolsa de vacío y compactación en autoclave. La etapa de consolidación generalmente ha requerido la aplicación de presiones o vacíos muy altos a altas temperaturas y durante tiempos relativamente largos. En el pasado, una composición termoplástica se ha calentado, suspendido, mezclado o diluido típicamente con disolventes para reducir la viscosidad de la composición antes de que se use para impregnar el material de refuerzo. Estos procedimientos han sufrido graves inconvenientes.

En el caso de utilizar disolvente para reducir la viscosidad, el disolvente debe eliminarse después de la etapa de impregnación, lo que da como resultado una etapa adicional en el procedimiento, así como emisiones volátiles no deseadas. Además, la matriz deseada puede ser insoluble en disolventes comunes. En el caso de calentar la matriz termoplástica para reducir su viscosidad, el tiempo de permanencia de la resina en la zona calentada puede dar como resultado la degradación de la resina, con la consiguiente disminución de las propiedades mecánicas deseadas. Además, puede ser necesario mantener el peso molecular de la resina más bajo de lo que se desearía para las propiedades mecánicas óptimas del último producto, con el fin de facilitar la etapa de impregnación. Finalmente, como se señaló anteriormente, los procedimientos conocidos para impregnar resina termoplástica en materiales de refuerzo han requerido una consolidación prolongada de los materiales preimpregnados a altas temperaturas y presiones, para desarrollar la mejor resistencia física y otras propiedades y minimizar o eliminar la desgasificación durante la consolidación o en etapas posteriores, por ejemplo, procedimientos de acabado. La desgasificación durante la consolidación a menudo da como resultado espacios vacíos dentro del compuesto que pueden causar microfisuración o delaminación prematura que pueden afectar negativamente a las propiedades mecánicas. La desgasificación durante las etapas de revestimiento tiende a provocar que la aguja agujere o salte en el sustrato o revestimiento, dando como resultado una superficie o acabado indeseablemente áspero y manchado.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de producción de un preimpregnado de fibras de refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1.

Descripción del dibujo

El laminado compuesto producido por el procedimiento descrito en el Ejemplo a continuación se ilustra en la Figura 1.

Descripción detallada de la invención

5 La capa de haz de fibras de refuerzo puede estar en forma de un haz de fibras, tales como fibras cortadas o filamentos continuos. En el preimpregnado, la capa de haz de fibras de refuerzo contiene una resina termoplástica y/o reticulante dentro del haz de fibras. La resina termoplástica y/o reticulante puede estar en forma de un haz de fibras, hilo, cinta, banda no tejida o película, cuando se pliega con las fibras de refuerzo o el haz de fibras de refuerzo se enrolla alrededor de la resina termoplástica y/o reticulante. La resina termoplástica y/o reticulante puede estar en forma de una banda no tejida, un haz de hilos de fibras no continuas o filamentos continuos, una película o una cinta en esta realización. También se describe aquí, cuando se utiliza una cantidad apropiada de calor y presión, la resina termoplástica y/o reticulante se puede presionar a través del centro o núcleo del haz de fibras de refuerzo de alto módulo. En este caso, la resina termoplástica y/o reticulante puede estar en forma de una banda no tejida, un haz de hilos de fibras no continuas o filamentos continuos, una película, una cinta, un polvo o una masa fundida. Además, en otra realización, un polvo de la resina termoplástica y/o reticulante se puede dispersar dentro o mezclar con el haz de fibras de refuerzo.

La capa de haz de fibras de refuerzo de fibras se pliega con la resina termoplástica y/o reticulante, en una forma física apropiada. En una realización preferida, las capas exteriores del preimpregnado pueden comprender una resina termoplástica para mejorar de este modo la liberación del preimpregnado final de un molde.

20 En el procedimiento reivindicado, en la etapa a), el contenido de la resina termoplástica y/o termoestable proporcionada dentro de cada haz de fibras de refuerzo es preferiblemente de 1% a 50% en peso, más preferiblemente de 3% a 30% en peso, en base al peso del haz de fibras. El procedimiento reivindicado también puede utilizar un punto de fusión diferente o una resina termoplástica y/o de reticulación de diferente composición química en la etapa a) en comparación con el punto de fusión o la composición química de la resina utilizada en la etapa b).

El preimpregnado de la presente invención comprende fibras o filamentos de refuerzo y una resina termoplástica y/o reticulante. En este caso, el haz de fibras de refuerzo utilizado en la presente invención es un haz de fibras o filamentos de refuerzo (en lo sucesivo denominados "fibras"), generalmente alineados en una dirección. Una o más fibras de refuerzo también se pueden usar juntas. La superficie de las fibras de refuerzo también se puede cubrir con un metal o similar, y puede tener un metal depositado en vapor sobre la misma. La superficie de las fibras de refuerzo también se puede tratar. También se pueden usar fibras de carbono que tienen una baja gravedad específica, alta resistencia y alto módulo elástico, porque pueden aumentar en gran medida la eficacia de refuerzo del artículo moldeado laminado compuesto final.

Además, el haz de fibras de refuerzo también puede estar provisto de un agente de encolado con el fin de facilitar su manipulación. El tipo de agente de encolado, el procedimiento de aplicación, la cantidad depositada o la forma de deposición no están especialmente limitados. Además, el haz de fibras de refuerzo también puede contener cualquier aditivo adecuado.

Ejemplos de la resina termoplástica que puede usarse en la presente invención incluyen: resinas de poliéster tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de policiclohexanodimetilo y poliésteres de cristal líquido, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y polibutileno, resina de polioximetileno, resinas de poliamida, resinas de policarbonato, resinas de poliarilato, resinas de metacrilato de polimetilo, cloruro de polivinilo, resinas ABS, resinas AES, resinas AAS, resinas basadas en estireno como resinas de poliestireno (PS) y resinas HIPS, resinas de sulfuro de polifenileno (PPS), resinas de éter de polifenileno modificado (PPE), resinas de poliimida, resinas de poliamidaimida, resinas de poliéter imida, resinas de polisulfona, resinas de polietersulfona, resinas de poliéter cetona, resinas de poliéter éter cetona, resinas fenólicas, resinas fenoxi, sus copolímeros y productos de modificación. Uno de ellos se puede usar, o dos o más de ellos también se pueden usar juntos. Sobre todo, en vista de las propiedades mecánicas del artículo moldeado obtenido y moldeabilidad, se prefiere especialmente usar al menos una resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en resinas de poliamida, resinas de poliéster, resinas de sulfuro de polifenileno (PPS), resinas de poliéter imida, resinas de policarbonato y resinas a base de estireno.

La presente invención también es particularmente ventajosa para procedimientos que utilizan sistemas de resina de reticulación cuando la viscosidad de la composición de resina, a la temperatura de procesamiento deseada, de otro modo dificultaría el procesamiento o daría como resultado la degradación de la resina. Por ejemplo, los procedimientos reivindicados son particularmente adecuados para los denominados materiales "pseudo termoplásticos" que exhiben comportamientos durante el preimpregnado similares a los de los materiales termoplásticos verdaderos. Los procedimientos reivindicados también permiten calentar el material de refuerzo a una temperatura que causará el curado parcial del material de reticulación, cuando se desea dicho curado parcial antes de formar el artículo final. Finalmente, la presente invención proporciona un procedimiento para el preimpregnado

termoestable para composiciones de reticulación que tienen una vida útil corta, a la temperatura necesaria para producir una viscosidad de resina adecuada. "Vida útil" es un término de la técnica que describe el intervalo de tiempo después del mezclado durante el cual puede usarse una composición de reticulación antes de que fragüe (es decir, antes de que aumente la viscosidad, debido a la reticulación).

- 5 Se pueden usar todos los tipos de refuerzos de fibra u otros materiales de refuerzo comúnmente usados para estas aplicaciones en los procedimientos de la invención. También es posible conformar un haz de mechado o estopa antes de ser impregnado, por ejemplo, para aplanarlo a una cinta, o para que las fibras de refuerzo se usen como una tela tejida. Las fibras útiles incluyen, sin limitación, fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de grafito, fibras poliméricas que incluyen fibras de aramida, filamentos de boro, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de asbesto, 10 fibras de berilio, fibras de sílice, fibras de carburo de silicio. Las fibras pueden ser conductoras y tales fibras conductoras, por ejemplo, fibras de carbono conductoras o fibras metálicas, se pueden usar para producir artículos para aplicaciones conductoras o de disipación de carga estática o blindaje EMI.

15 Los filamentos de fibra se forman usualmente en un haz, denominado mechera o estopa, de una dimensión de sección transversal uniforme dada. Las fibras del haz son generalmente todas del mismo tipo, aunque esto no es esencial para la invención reivindicada. Para una composición de matriz de resina de impregnación particular, debe elegirse un medio de refuerzo que pueda soportar las temperaturas y el corte adecuados para producir el preimpregnado deseado. En particular, si una fibra está recubierta con un material de encolado o acabado, este material debe ser estable y permanecer en la fibra a la temperatura de procesamiento seleccionada. Un material de encolado o acabado, si se emplea, se puede seleccionar y aplicar de acuerdo con procedimientos bien conocidos en 20 la técnica. En algunas aplicaciones se emplean fibras no encoladas, como el carbono, para optimizar las propiedades mecánicas.

En una realización, los filamentos de fibra de vidrio se pueden combinar con una resina termoplástica. Los filamentos de fibra de vidrio se recubren típicamente con un material de encolado y/o acabado. El material de encolado o el material de acabado utilizado se selecciona para que sea capaz de soportar las temperaturas a las 25 que se calienta la fibra de vidrio durante el procedimiento. Uno de dichos encolados preferidos es Owens Corning 193/933.

30 El haz de fibras, estera, tela u otro material de refuerzo se calienta a una temperatura seleccionada por encima del punto de fusión, punto de reblandecimiento o temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición de matriz de resina de impregnación. La temperatura a la que se calienta el material de refuerzo fibroso es deseablemente suficiente para producir un preimpregnado que no tiene sustancialmente vacíos. La temperatura a la que se calienta el material de refuerzo fibroso en la presente invención es, por lo tanto, suficiente para hacer que la resina de impregnación humedezca completa o sustancialmente completamente las fibras del material de refuerzo fibroso. En una realización preferida de la invención, el refuerzo se calienta a al menos $-4\text{ }^\circ\text{C}$ ($25\text{ }^\circ\text{F}$), preferiblemente a al menos $10\text{ }^\circ\text{C}$ ($50\text{ }^\circ\text{F}$), más preferiblemente a al menos $24\text{ }^\circ\text{C}$ (75 grados F.), e incluso más preferiblemente a al menos $38\text{ }^\circ\text{C}$ (100 grados F.) por encima del punto de fusión, punto de reblandecimiento o T_g de la composición de 35 matriz de resina; y hasta $260\text{ }^\circ\text{C}$ (500 grados F.), preferiblemente hasta $204\text{ }^\circ\text{C}$ (400 grados F.), más preferiblemente hasta $177\text{ }^\circ\text{C}$ (350 grados F.), e incluso más preferiblemente hasta $149\text{ }^\circ\text{C}$ (300 grados F.) por encima del punto de fusión, punto de reblandecimiento o T_g de la composición de matriz de resina. En una realización preferida, el material de refuerzo se calienta a una temperatura superior a $177\text{ }^\circ\text{C}$ ($350\text{ }^\circ\text{F}$), y por debajo de $427\text{ }^\circ\text{C}$ ($800\text{ }^\circ\text{F}$). Debido a que el período de tiempo hasta el cual la composición de matriz de resina se expone a dicha temperatura es relativamente corto, el haz de mechado o estopa puede calentarse a temperaturas que de otro modo podrían causar la degradación térmica de la composición de matriz de resina.

40 Los medios para calentar la fibra generalmente no son críticos, y se pueden elegir entre cualquier número de medios generalmente disponibles para materiales de calentamiento. Los ejemplos particulares de dichos medios incluyen, sin limitación, calor radiante, calentamiento inductivo, túneles infrarrojos o calentamiento en un horno u horno, por ejemplo, un horno de aire forzado eléctrico o de gas.

45 Un calentamiento insuficiente puede dar como resultado un conglomerado de resina indeseable en la superficie del haz de mechado, estopa u otro refuerzo. Por lo tanto, la temperatura a la que se calienta el haz de fibras debería ser suficiente para permitir que la resina fluya entre las fibras para impregnar el haz de fibras de una manera sustancialmente uniforme. Los procedimientos de la invención reivindicada permiten que la composición de matriz de resina termoplástica y/o reticulante impregne sustancialmente por completo las fibras del haz de fibras de refuerzo, en lugar de aglomerarse en la superficie. La temperatura particular elegida dependerá de factores que serían obvios para la persona experta en la técnica, tales como el tipo particular de resina utilizada, el denier de las fibras y el perfil o tamaño del haz, y puede optimizarse mediante prueba directa.

50 Las composiciones de resina de matriz usadas en los procedimientos de la invención pueden ser composiciones de resinas reticulantes o, preferiblemente, termoplásticas. Prácticamente cualquier resina termoplástica adecuada para formar artículos por procedimientos térmicos, moldeo, extrusión u otros procedimientos similares se puede emplear en los procedimientos de la invención. Las resinas termoplásticas preferidas se han discutido previamente. Las resinas termoplásticas pueden tener un punto de fusión, un punto de reblandecimiento o una T_g de hasta $399\text{ }^\circ\text{C}$ ($750\text{ }^\circ\text{F}$). También se pueden usar mezclas de dos o más de tales resinas. Las composiciones de resina de 60

reticulación preferidas incluyen resinas termoendurecibles, tales como un epoxi que se cura con una amina, ácido o anhídrido de ácido y poliéster que cura a través de insaturación, una bismaleimida, una poliimida o fenólicos.

5 Las composiciones de resina de matriz pueden incluir uno o más aditivos, tales como modificadores de impacto, agentes de desmoldeo, lubricantes, tixótrópos, antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizadores de calor, retardantes de llama, pigmentos, colorantes, refuerzos y rellenos no fibrosos, plastificantes, modificadores de impacto tales como ionómeros o elastómeros maleados y otros ingredientes y aditivos habituales de este tipo. En el caso de una composición de resina termoendurecible, se puede incluir ventajosamente un catalizador o iniciador para la reacción de curado.

10 En el preimpregnado, la capa de haz de fibras de refuerzo, que contiene una resina termoplástica y/o reticulante dentro del haz de fibras, para obtener mejores propiedades físicas, se desea con frecuencia una resina de mayor viscosidad. Sin embargo, cuanto mayor es la viscosidad de la resina termoplástica y/o reticulante, más difícil es humedecer adecuadamente el haz de fibras de refuerzo de alto módulo.

15 En la presente invención, el procedimiento proporciona una capa de haz de fibras de refuerzo en la que dicho haz contiene una resina termoplástica y/o reticulante dentro del haz de fibras y luego proporciona una capa de una capa de material termoplástico y/o reticulante en al menos un lado de la capa de fibra de alto módulo. También se puede introducir una capa intermedia de una capa de material termoplástico y/o reticulante entre dos o más capas de fibra de alto módulo del laminado compuesto que se va a producir. En este procedimiento, las capas resultantes, con la (s) capa (s) de resina termoplástica y/o reticulante, se comprimen entonces bajo una cantidad apropiada de calor y presión. La resina termoplástica y/o reticulante que se ha proporcionado dentro de los haces de fibras de alto módulo se funde, al calentar a una temperatura adecuada, y moja las fibras de los haces de fibras desde adentro hacia afuera. El material termoplástico y/o reticulante que se introdujo en al menos un lado de la (s) capa (s) de fibras de alto módulo también expulsa las fibras del (los) haz (haces) de fibras de refuerzo desde el exterior de la estructura. Este procedimiento combinado sirve para rellenar sustancialmente los huecos o espacios entre las fibras del haces de fibras de refuerzo.

25 De esta manera, se pueden utilizar dos resinas termoplásticas y/o de reticulación de punto de fusión o composición química diferentes en el laminado compuesto. También se puede usar una resina de módulo más alto, que con mayor frecuencia tiene una viscosidad más alta, dentro del haz de hilos y/o en el exterior de los haces de hilos estratificados, permitiendo una infusión más eficaz de la resina en los haces de fibras de refuerzo. Esto permite una humectación mucho más completa de las fibras individuales dentro de los haces de fibras, mientras que al mismo tiempo permite el uso de resinas termoplásticas y/o de reticulación de mayor módulo y mayor viscosidad.

30 La forma de la resina termoplástica y/o reticulante sobre o entre la capa o capas de los haces de fibras de alto módulo puede incluir una tela tejida, una película, un polvo, una malla o malla tejida o no tejida, una estructura fibrosa pulverizada, una malla tejida o uniaxial, fibras cortadas, o un polvo o puntos finos de gránulos. La resina termoplástica y/o reticulante dentro del haz de fibras puede estar en forma de una fibra o hilo formado a partir de filamentos o fibras continuos o no continuos, una cinta o banda no tejida, un polvo, una estructura fibrosa pulverizada o una película. La resina termoplástica y/o reticulante también puede comprender una mezcla de una resina termoplástica y una resina de reticulación. Combinando una resina termoplástica con una resina de reticulación, que puede ser un sistema de resina termoendurecible, o combinando resinas que tienen diferentes composiciones químicas, puntos de fusión o viscosidades, se puede optimizar la administración y la infusión de la resina.

40 En general, los productos preimpregnados de la invención pueden comprender desde al menos 1% en peso de resina, y hasta 150% en peso de resina, en base al peso de las fibras. Los intervalos preferidos del peso de la resina incluida en el preimpregnado dependerán de la resina específica y del material de refuerzo utilizado, así como de las propiedades deseadas y el uso del artículo que se formará mediante el procedimiento. Las relaciones óptimas de resina a fibra se pueden determinar de acuerdo con procedimientos conocidos. En una realización preferida, la resina es al menos 25% en peso, y hasta 75% en peso, en base al peso de las fibras de refuerzo.

50 El haz de fibras de refuerzo impregnado preferido producido de acuerdo con la invención reivindicada se puede describir como "totalmente impregnado"; es decir, la interfaz entre las fibras y la resina está sustancialmente libre de huecos. Un haz de fibras impregnadas, por ejemplo, tiene una dimensión uniforme y fija con una cantidad dada de matriz de resina termoplástica. Este haz de fibras impregnadas se puede moldear rápidamente en una pieza acabada que no tiene sustancialmente huecos y que tiene excelentes propiedades, sin la necesidad de una etapa de consolidación larga o rigurosa. Las matrices termoplásticas compuestas se prefieren sobre las matrices termoestables cuando se requieren propiedades de tenacidad, capacidad de reciclado y/o reformado y/o postformado de la pieza, resistencia a la degradación UV u otras propiedades específicas, particularmente disponibles en medios termoplásticos.

55 Se sabe en la técnica que las propiedades desarrolladas en los laminados compuestos finales dependen del procedimiento de impregnación y otras etapas de fabricación posteriores a la impregnación. Esto es particularmente cierto para los termoplásticos de mayor viscosidad que están impregnados puros (es decir, sin incluir un disolvente). Los productos preimpregnados producidos de acuerdo con los procedimientos de la presente invención tienen

dimensiones sustancialmente uniformes, distribuciones sustancialmente homogéneas de la resina impregnada, y están esencialmente libres de todos los vacíos entre las fibras.

5 Los preimpregnados de la presente invención se pueden cortar o recortar a una forma deseada. Las capas se pueden recortar desde un rollo de preimpregnado a la forma, tamaño y orientación deseados por medio de cualquier dispositivo de corte conocido en la técnica. Las capas se pueden apilar a mano o con máquina en lo que se conoce en la técnica como una operación de colocación. Las estructuras fibrosas direccionales continuas pueden formarse por moldeo por compresión, enrollamiento de filamentos, pultrusión o combinaciones de estos procedimientos. El moldeo por compresión se emplea generalmente para formar formas complejas. La preimpregnación puede formarse en artículos de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Además del moldeo por compresión, también se puede usar el procedimiento de moldeo al vacío. Otros procedimientos, tales como moldeo por inyección, termoformado, moldeo por soplado, calandrado, fundición, extrusión, bobinado de filamentos, laminado, moldeo por inyección, rotomoldeo o moldeo por soplado, moldeo por transferencia, moldeo por contacto o estampado, o estampado pueden usarse con productos impregnados materiales preimpregnados formados por los procedimientos de la presente invención.

15 Los procedimientos de la invención se pueden usar para proporcionar productos preimpregnados que pueden usarse para formar muchos tipos diferentes de artículos útiles. Ejemplos de dichos artículos incluyen, sin limitación, botes de airbag, vigas de parachoques, travesaños de marco, soportes de alta resistencia, ballestas, marcos de asiento, placas de deslizamiento, barras de torsión, brazos de limpiaparabrisas, cercas, engranajes, varillas de refuerzo de carreteras, perchas de tubos, brazos cruzados de la línea eléctrica, remolques de embarcaciones, partes de aviones, carenados del motor fuera de borda, extremidades de proa, portadores de automóviles, herraduras y aplicaciones balísticas, como chalecos de protección o cascos. Los procedimientos de la invención y los productos preimpregnados novedosos se pueden usar ventajosamente para formar cualquier artículo que pueda formarse usando productos preimpregnados y procedimientos previamente conocidos.

25 Los preimpregnados de la presente invención se pueden producir mediante un procedimiento de producción que comprende, en parte, soplar al aire una resina termoplástica y/o reticulante calentada y fundida, para formar una capa que comprende la capa de resina termoplástica y/o reticulante, y luego laminar una capa de haz de fibras de refuerzo con la capa que comprende la resina termoplástica y/o reticulante. En la primera etapa, si una resina se calienta para ser fundida, y posteriormente soplada con aire, puede procesarse en una forma adecuada para su uso en el presente procedimiento. En este caso, como el procedimiento para calentar y fundir una resina termoplástica, un procedimiento puede usar una extrusora de tornillo único o una extrusora de doble tornillo.

30 En la segunda etapa, la capa que comprende la resina termoplástica y/o reticulante obtenida en la primera etapa se lamina sobre una capa de haz de fibras de refuerzo continuo. En este caso, la capa que comprende una resina termoplástica y/o reticulante se puede formar por separado, y luego se puede laminar sobre la capa de haz de fibras de refuerzo. Sin embargo, en la presente invención, también es posible utilizar un procedimiento que comprende soplar la resina termoplástica calentada y fundida sobre la capa de haz de fibras de refuerzo continuo, para laminar la capa de haz de fibras de refuerzo continuo y la capa que comprende la resina termoplástica y/o reticulante. El procedimiento de infusión de resina de la presente invención asegura que las capas de refuerzo de fibra en el preimpregnado permanecerán compactadas, que el preimpregnado queda completamente húmedo cuando se detiene la infusión, y que se logran las fracciones óptimas de volumen de fibra, mejorando así los procedimientos de infusión tradicionales. Las capas de resina termoplástica y/o reticulante se pueden laminar en ambos lados de una capa de haz de fibras de refuerzo.

Ejemplo

45 Un carrete de hilo de carbono Toho TENAX tipo HTA-5131 (disponible de Toho Tenax America, Inc.) a 200 tex se desenrolla y se pliega con 3 carretes de hilo termoplástico Spunfab D 0226A (disponible en Spunfab Ltd.) a 50 denier por carrete. Los hilos resultantes se denominarán en lo sucesivo "hilo compuesto". El hilo compuesto se enrolla en un carrete final.

50 La primera capa del hilo compuesto resultante se coloca uniaxialmente paralela sobre la parte superior de una primera capa de tela no tejida Spunfab de 20 gsm PA 1001 (disponible en Spunfab Ltd.). Luego se coloca una segunda capa de tela no tejida Spunfab PA 1001 de 20 gsm sobre parte superior de la primera capa de hilo compuesto. A continuación, se coloca una segunda capa de hilo compuesto paralelo colocado uniaxialmente a 90 ° con respecto a la primera capa de hilo compuesto. A continuación, se coloca una tercera capa de tela no tejida Spunfab PA 1001 de 20 gsm sobre la parte superior de la segunda capa de hilo compuesto.

55 El papel de liberación se coloca en la parte superior e inferior de las capas compuestas emparedadas anteriormente y las capas compuestas intercaladas se colocan luego en una prensa de platina ajustada a 138 °C (280 °F). La prensa se cierra durante 40 segundos a aproximadamente 34,5 kPa (5 psi) de presión. Después de que se abre la prensa, el material compuesto fundido se coloca entre dos platinas de aluminio mantenidas y se deja enfriar durante 30 segundos. Tras el examen, las fibras del laminado compuesto resultante se humedecieron completamente de manera sustancial.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de un preimpregnado de fibras de refuerzo, comprendiendo el procedimiento las etapas de: a) proporcionar al menos dos capas de haces de fibras de refuerzo en las que cada haz de fibras contiene una resina termoplástica y/o reticulante dentro del haz de fibras; b) proporcionar una capa intermedia de una capa de material termoplástico y/o reticulante entre las capas de fibra de alto módulo de la etapa a); y c) comprimir dichas capas de la etapa b) bajo una cantidad apropiada de calor y presión, y producir de ese modo un preimpregnado, en el que el procedimiento comprende aplicar una resina termoplástica y/o reticulante, en forma de hilo, cinta, tela no tejida o película, con cada haz de fibras de la capa de haz de fibras de refuerzo de la etapa a).
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa a) el contenido de la resina termoplástica y/o reticulante proporcionada dentro de cada haz de fibras de refuerzo es de 1% a 50% en peso, en base al peso del haz de fibras.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa a) el contenido de la resina termoplástica y/o reticulante proporcionada dentro de cada haz de fibras de refuerzo es de 3% a 30% en peso, en base al peso del haz de fibras.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende utilizar una resina termoplástica y/o reticulante de punto de fusión diferente en la etapa a) en comparación con la resina utilizada en la etapa b).
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende utilizar una resina termoplástica y/o de reticulación de composición química diferente en la etapa a) en comparación con la resina utilizada en la etapa b).
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además en la etapa a) presionar la resina termoplástica y/o reticulante a través del centro de cada haz de dicha capa de haz de fibras de refuerzo, utilizando una cantidad apropiada de calor y presión.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el haz de fibras en la etapa a) contiene una resina termoplástica.

FIGURA 1

