

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 646**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 9/42 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

D06M 15/693 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2012 PCT/EP2012/075134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2012 E 12799562 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2791220**

54 Título: **Materiales compuestos mejorados**

30 Prioridad:

12.12.2011 GB 201121304

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

14.08.2018

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road, Duxford
Cambridgeshire CB22 4QB, GB**

72 Inventor/es:

HADLEY, PHILIP

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 678 646 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

Materiales compuestos mejorados

Campo técnico

5 La invención se refiere a una lámina adherente que comprende un material laminar poroso impregnado con un material polimérico.

Antecedentes

10 Los materiales compuestos presentan ventajas documentadas sobre los materiales de construcción tradicionales, en particular, por proporcionar excelentes propiedades mecánicas a densidades de los materiales muy bajas. Como resultado, el uso de dichos materiales está cada vez más extendido y su aplicación oscila desde «industrial» y «deporte y ocio» a componentes aeroespaciales de alta realización.

15 Producto preimpregnado es el término usado para describir fibras y género impregnado con una resina en estado no curado y lista para curarse. Las fibras pueden estar en la forma de estopas o géneros y una estopa, en general, comprende una pluralidad de filamentos delgados. Los materiales fibrosos y las resinas empleados en los productos preimpregnados dependerán de las propiedades requeridas del material reforzado con fibra curado y también del uso que se le dará al material laminado curado. El material fibroso se describe en la presente memoria como fibra estructural.

20 Se han propuesto varios métodos para la producción de productos preimpregnados, siendo uno de los métodos preferidos la impregnación de una banda fibrosa móvil con una resina termoendurecible no curada líquida, fundida o semisólida. El producto preimpregnado producido por este método puede cortarse después en secciones de la longitud deseada y una pila de las secciones curadas por calentamiento para producir el material laminado reforzado con fibra final. El curado puede realizarse en un autoclave o bolsa de vacío a una temperatura aumentada. Previamente al curado del producto preimpregnado, la resina impregna el refuerzo fibroso, típicamente en el intervalo de desde un 20 % a un 50 % en volumen, preferiblemente desde un 32 % a un 38 %.

25 Típicamente se «lamina» una serie de capas de dichos productos preimpregnados como se desee y se cura el montaje resultante o material laminado, típicamente por exposición a temperaturas elevadas, para producir un material laminado compuesto curado.

Un tipo particular de producto preimpregnado es el denominado producto semiimpregnado, que implica que la disposición de fibras solo se impregna parcialmente con resina, dejando una porción de la disposición de fibras en un estado «seco».

30 Cuando dichos productos preimpregnados o semiimpregnados se depositan, la resina, cuando está presente en una superficie externa, proporciona un nivel de adherencia que ayuda a mantener en su sitio el producto preimpregnado o semiimpregnado. Este nivel de adherencia está gobernado principalmente por las propiedades de la resina de la matriz y las cantidades relativas de resina y fibra.

35 Sin embargo, los sistemas de resina curables tales como resinas epoxídicas presentan una adherencia utilizable por solo un intervalo de temperaturas estrecho. Este intervalo limita típicamente la aplicación de estos sistemas a temperaturas en el intervalo ambiental (aproximadamente de 15 °C a 25 °C).

Además, una vez preparadas, dichas resinas de matriz empiezan a envejecer y el grado de adhesividad que proporcionan se reduce notablemente con el tiempo debido al envejecimiento.

40 Así, el grado de adhesividad puede ser muy poco predecible dependiendo principalmente de la edad del producto preimpregnado y la temperatura durante la laminación.

45 La patente europea EP 1 072 634 describe una estructura laminar que comprende una lámina de núcleo de un primer material resinoso curable y una película externa de un segundo material resinoso curable, siendo capaz dicha película externa de mezclarse con la resina en el material de núcleo, teniendo dicha lámina externa estabilidad de la adherencia de al menos 5 días a 23 °C. Esta estructura laminar presenta una adherencia estable a temperatura ambiente (23 °C), pero esto limita aún el intervalo de temperatura por el que puede aplicarse el material a un molde. También, el envejecimiento durante periodos de tiempo más prolongados afecta aún a la adherencia de este material.

Así, serían muy deseables mejoras en este área. El objeto de la presente invención es evitar y/o mitigar los problemas descritos anteriormente y/o proporcionar mejoras en general.

50 Sumario de la invención

Según la invención se proporciona una estructura o material laminar, un material adherente y uso de un material

adherente como se define en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

- Se proporciona, por lo tanto, una estructura o material laminar que comprende un material de refuerzo fibroso y un material de resina de refuerzo en donde la estructura o el material laminar comprende además un material adherente en una cara externa, aumentando el material adherente la adherencia de la superficie de la estructura o material laminar por un intervalo de temperaturas de la adherencia de desde -10 °C a 10 °C en comparación con la adherencia superficial original de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente durante el mismo intervalo de temperaturas de la adherencia y además en donde el material adherente comprende un material laminar poroso al menos parcialmente impregnado con un material polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C.
- 5 También se proporciona el uso de un material adherente para aumentar la adherencia superficial de una estructura o un material laminar que comprende:
- a) proporcionar una estructura o material laminar que comprenda un material de refuerzo fibroso y un material de resina de refuerzo,
- b) seleccionar un material adherente y aplicar dicho material adherente a la estructura o material laminar para aumentar la adherencia superficial de la estructura o del material laminar por un intervalo de temperaturas de la adherencia más amplio que el intervalo de temperaturas de la adherencia de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente; en donde el material adherente comprende un material laminar poroso al menos impregnado parcialmente con un material de polímero que tiene una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C.
- 15 Además se proporciona una lámina adherente o material adherente para aumentar la adherencia superficial de una estructura o material laminar por un intervalo de temperaturas de la adherencia más amplio que el intervalo de temperaturas de la adherencia de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente, en donde el material adherente o la lámina adherente comprende un material laminar poroso al menos impregnado parcialmente con un material polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C.
- 20 Se proporciona además el uso de una lámina adherente o material adherente según la invención para aumentar la adherencia superficial de un producto preimpregnado que comprende una película estructural de fibras y una resina curable termoendurecible.
- 25 Se ha encontrado que el material adherente aumenta la adherencia superficial de la estructura o material laminar por una temperatura de la adherencia de desde -10 °C a 10 °C en comparación con la adherencia superficial original de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente a la misma temperatura.
- 30 Se ha encontrado que el material adherente aumenta la adherencia o adhesión. Esto conduce a una adhesión mejorada de la estructura o material laminar durante por una dotación de temperaturas más amplia y una vida útil adicional aumentada. Esto es útil, en particular, cuando se trabaja con productos preimpregnados que tienen un contenido en resina reducido.
- 35 En un sistema preferido, la adhesión del material adherente está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,2 cuando se mide según el ensayo Dubois descrito a continuación, mientras que la adhesión del propio producto preimpregnado es menor que este intervalo. Adicionalmente, se prefiere que la adhesión entre la estructura o las películas de material laminar en el molde, autoclave o bolsa de vacío previamente al curado de la resina esté en el intervalo de 0,1 a 0,45.
- 40 En las estructuras o materiales laminados de la invención la adherencia superficial preferiblemente permanece dentro de un 25 % de la adherencia superficial original después de envejecimiento de la estructura o material laminado durante un periodo de desde 5 días a 30 días.
- En estructuras o materiales laminados según la invención, preferiblemente está presente la adherencia aumentada para temperaturas que oscilan de -10 °C a 30 °C, preferiblemente de -10 °C a 50 °C.
- 45 En estructuras o materiales laminados según la invención, preferiblemente el material de resina de refuerzo y el material adherente se separan en fases durante el tratamiento.
- La invención es aplicable a cualquier estructura de material compuesto o material laminar que comprenda refuerzo fibroso y una resina, comprendiendo el refuerzo fibroso fibras unidireccionales, bidireccionales o multidireccionales que pueden ser vidrio, aramida o fibra de carbono. La invención es útil, en particular, con productos preimpregnados que comprenden una película de refuerzo fibroso y una resina líquida curable en donde el refuerzo fibroso comprende una pluralidad de estopas, en particular estopas paralelas, comprendiendo cada estopa una pluralidad de filamentos en donde la resina se proporciona al menos parcialmente entre intersticios entre estopas del refuerzo fibroso para proporcionar una ruta de ventilación de aire en al menos el interior de las estopas. En una realización preferida el interior de las estopas está al menos parcialmente exento de resina para proporcionar una ruta de

ventilación de aire para permitir que se elimine el aire durante el tratamiento del material o la estructura.

La resina intersticial asegura que el material cuando se proporciona con la lámina de apoyo presenta una estructura adecuada a temperatura ambiente que permite la manipulación del material. Esto se consigue porque a temperatura ambiente (23 °C), la resina presenta una viscosidad relativamente alta, típicamente en el intervalo de desde 1000 a 100 000 Pa.s, más típicamente en el intervalo de desde 5000 Pa.s a 500 000 Pa.s.

La adherencia es una medida de la adhesión de la estructura o material laminar para una superficie de herramienta y/o para otras capas estructurales o materiales laminados en un montaje. La adherencia puede medirse con relación a la propia resina o con relación al producto preimpregnado según el método como se describe en "Experimental analysis of prepreg tack", Dubois et al., (LaMI)UBP/IFMA, 5 de marzo de 2009.

La medición de la adherencia se realizó usando el ensayo de adherencia de sonda como se describe en la publicación anterior de Dubois et al. Para ese fin, se usó una máquina para ensayos universal Instron 5543 1 kN (Norwood, MA, EE. UU.). El agarre superior de la máquina se reemplazó por una sonda cilíndrica de aluminio de 10 mm de diámetro montada sobre la corredera móvil de la máquina, mediante una celda de carga de 50 N de capacidad. La sonda puede calentarse con un calentador flexible. Un sensor de temperatura PT100 unido a un controlador de temperatura Derivada Proporcional Integral (PID, por sus siglas en inglés) regula la temperatura. Se aplicaron las muestras de ensayo en el soporte inferior. La sonda, que estaba rodeada por un calentador, se fijó a una temperatura determinada y después se puso la sonda en contacto con la muestra y se registró la lectura máxima de la celda de carga para cada ensayo.

El procedimiento de ensayo usado para la medición de la adherencia se describe a partir de ahora:

1. Se cortaron tiras para ensayo de producto preimpregnado o material adherente o estructura o material laminar para satisfacer la sonda. Se pusieron después las muestras en una cámara climática durante un tiempo determinado a temperatura y humedad relativa controladas.
2. Antes de cada operación, se limpiaron la superficie de contacto de la sonda y el soporte con acetona.
3. Se fijaron el tiempo de contacto, la fuerza del contacto y la velocidad de despegue para el ciclo mecánico.
4. Se fijó la temperatura de la sonda mediante regulador.
5. Una vez que la temperatura de la sonda alcanzó el punto fijado y se equilibró, se retiró la muestra de la cámara climática y se colocó sobre el soporte. Cabe señalar que el lado de la muestra protegido por un papel protector, es decir, el lado más adherente, se aplicó sin presión sobre el agarre inferior. Después se retiró el papel protector.
6. El valor determinado por la celda de carga se reajustó y se inició el ensayo. Después se midieron el tiempo, la fuerza y el desplazamiento de la corredera.

El método de Dubois et al., permite medir la adherencia con objetividad y de manera repetible usando el equipo como se describe en la presente memoria y midiendo la fuerza máxima de despegue para una sonda que se pone en contacto con la estructura de la muestra a una presión inicial de 30 N a una temperatura constante de 30 °C y que se desplaza con posterioridad a una velocidad de 5 mm/min. Para estos parámetros de contacto de la sonda, la adherencia F/F_{ref} para el material adherente está en el intervalo de desde 0,1 a 0,6 a temperatura ambiente (21 °C) donde $F_{ref} = 28,19N$ y F es la fuerza de despegue máxima. Para una estructura convencional tal como un producto preimpregnado convencional, la adherencia F/F_{ref} está en el intervalo de desde 0,1 a 0,45 para F/F_{ref} donde $F_{ref} = 28,19N$ y F es la fuerza máxima de despegue a temperatura ambiente. Sin embargo, también puede colocarse una banda, rejilla o cañamazo de soporte fibroso sobre al menos una superficie exterior del refuerzo fibroso para mejorar además la integridad del material o la estructura durante la manipulación, el almacenamiento y el tratamiento.

La estructura o el material laminar puede estar en forma de un material moldeado tal como un producto preimpregnado.

Los autores han descubierto que puede añadirse un material laminar impregnado con un material de polímero que tenga una temperatura de transición vítrea baja a una superficie externa de un producto preimpregnado o semiimpregnado para proporcionar un mayor control del nivel de adherencia.

Otra ventaja de dicha lámina es que proporciona adherencia solo en la superficie del producto preimpregnado, donde sea necesario. Esto puede permitir que la resina de matriz en el producto preimpregnado se formule sin que se requiera considerar la adherencia, permitiendo mayor libertad al formulador para conseguir otros requerimientos del producto preimpregnado.

El material poroso en láminas es una lámina integral y preferiblemente se construye de fibras que se solapan y/o que se interconectan. Dichas fibras pueden ser de tejido, de punto o aleatorias (por ejemplo, hidroenmarañada o cañamazo sin trama), por ejemplo.

5 La lámina porosa puede caracterizarse por el grado de apertura de la lámina, es decir, el porcentaje de la superficie promedio de la lámina que está constituida por agujeros abiertos en la lámina. La lámina porosa de la presente invención presenta típicamente un grado de apertura de desde un 10 % a un 90 %, preferiblemente de un 30 % a un 80 %. Esto ayuda a mantener una lámina ligera y también permite el paso libre de la resina.

10 Cabe señalar que, en toda esta memoria descriptiva, en la especificación de cualquier intervalo de concentración o cantidad, cualquier concentración superior particular puede estar asociada a cualquier concentración o cantidad inferior particular.

El material de la lámina porosa puede seleccionarse de un amplio intervalo de materiales, pero preferiblemente comprende un material polimérico, típicamente un material polimérico sintético, tal como nailon, poli(tereftalato de etileno), poliéster y similares.

15 Cuando la lámina se destina a ser añadida a una estructura o material laminar que puede estar en forma de un material moldeado tal como un producto preimpregnado o semiimpregnado es deseable si es ligera, en particular en aplicaciones aeroespaciales donde el peso es de importancia primordial. Así, preferiblemente la lámina porosa (en forma no impregnada) presenta un peso por unidad de área de desde 1 gramo a 50 gramos por metro cuadrado (o gmc), más preferiblemente de 2 gmc a 30 gmc, más preferiblemente de 3 gmc a 15 gmc, más preferiblemente de 4 gmc a 10 gmc.

20 También es deseable que la lámina porosa pueda fundirse durante el curado del producto preimpregnado o semiimpregnado, esto preferiblemente, la lámina porosa pierde su naturaleza sólida por encima de 120 °C, más preferiblemente por encima de 100 °C. Esto permite que la lámina «cure dentro» y se haga una parte integral de cualquier material compuesto curado.

25 El material de polímero o material polimérico o material adherente que impregna la lámina porosa proporciona un nivel de adherencia insensible al envejecimiento del material o a la temperatura de laminación. El material de polímero es, por lo tanto, típicamente viscoelástico a 20 °C.

Es preferible si el material de polímero presenta una temperatura de transición vítrea inferior, ya que esto hace el nivel de adherencia incluso menos sensible a la temperatura de laminación. Así, preferiblemente el material de polímero presenta una temperatura de transición vítrea menor que -20 °C, más preferiblemente menor que -40 °C.

30 Adicionalmente, el material de polímero preferiblemente presenta un coeficiente de amortiguamiento ($\tan \delta$) máximo en el intervalo de desde -60 °C a 100 °C, preferiblemente de 30 °C a 50 °C cuando se mide según ASTM D5279. El material de polímero también puede presentar un máximo del módulo de pérdida (E'') cuando se mide según ASTM D5279 que se extiende por un intervalo de temperatura de al menos 30 °C, preferiblemente por un intervalo de al menos 60 °C.

35 La temperatura de transición vítrea se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), con la muestra enfriada a 10K/min (-263 °C/min) seguido por calentamiento a 10K/min (-263 °C/min) según ASTM D5685.

40 Cuando solo se requiere un nivel de adherencia superficial, es preferible que el material de polímero esté presente en niveles bajos. Así, el material de polímero está preferiblemente presente en una cantidad de desde 1 gramo a 50 gramos por metro cuadrado (gmc), más preferiblemente de 2 gmc a 30 gmc, más preferiblemente de 3 gmc a 15 gmc, más preferiblemente de 4 gmc a 10 gmc.

Así, dependiendo de las cantidades relativas de lámina porosa y material de polímero, la lámina porosa puede impregnarse en grados variables. Por ejemplo, la lámina puede estar solo parcialmente impregnada, totalmente impregnada o totalmente impregnada con un exceso de material de polímero en al menos un lado de la lámina.

45 Para algunas aplicaciones, puede ser deseable que la lámina porosa esté solo impregnada con una cantidad mínima de material de polímero disponible en la superficie de la lámina adherente. Esto permite que la lámina adherente proporcione adherencia, pero también que sea removible. Esto puede ser ventajoso, en particular, si se une a un producto preimpregnado, ya que puede permitir la recolocación del producto preimpregnado después de laminación si se deposita incorrectamente.

50 También es posible que cuando la lámina adherente esté solo completamente impregnada entonces un lado de la lámina adherente comprenderá algún material de polímero mientras que el otro lado permanece seco y no adherente. Dicha lámina puede proporcionar diferentes niveles de adhesividad entre sus dos caras, que puede ser ventajoso para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, puede ser deseable unir el lado no adherente a un producto preimpregnado, dejando su lado adherente hacia el exterior.

Así, la lámina adherente tiene preferiblemente un peso por unidad de área de desde 2 gramos a 50 gramos por metro cuadrado (gmc), más preferiblemente de 4 gmc a 30 gmc, más preferiblemente de 5 gmc a 15 gmc.

5 El material de polímero puede comprender cualquiera de una amplia variedad de materiales. Estos materiales pueden comprender un caucho, un caucho natural, en particular un caucho que comprenda un caucho de butilo o un caucho de clorobutilo o un caucho de isopreno o un caucho de cloropreno o un caucho de butadieno o un caucho de estireno o un caucho de (acrilo)nitrito y/o combinaciones de los cauchos mencionados. Es preferible que el material de polímero comprenda un caucho natural y/o sintético no curado, ya que proporciona un tipo de adherencia deseable en particular. En una realización preferida, el caucho comprende un caucho de nitrilo.

10 El material de polímero puede disolverse en un disolvente. El disolvente puede ser un disolvente aromático tal como tolueno o un disolvente de alquil cetona tal como metil etil cetona (MEK, en inglés). El polímero o material adherente puede comprender las siguientes propiedades: una temperatura de transición vítrea (T_g) de desde $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$; una $\tan \delta$ máxima en el intervalo de desde $-60\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y un máximo del módulo de pérdida (E'') que se extiende por un intervalo de temperatura de al menos $30\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente para un intervalo de al menos $60\text{ }^\circ\text{C}$.

15 Por el contrario, el material estructural o material laminar, cuando se cura, puede caracterizarse como un material que tiene las siguientes propiedades: una T_g de desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$, una $\tan \delta$ máxima en el intervalo de desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y un máximo de módulo de pérdida (E'') que se extiende por un intervalo de temperatura menor que $30\text{ }^\circ\text{C}$.

20 Se ha descubierto que el material adherente también presenta propiedades de atenuación de la vibración y del sonido cuando se coloca en un montaje de películas de material compuesto de fibra y resina múltiples.

Es muy deseable que el material de polímero sea soluble en cualquier material de matriz de resina de un producto preimpregnado al que tenga que unirse. Así, el material de polímero puede comprender componentes resinosos termoplásticos.

25 Pueden incluirse materiales adicionales en el material de polímero para permitir más control de la adherencia. Por ejemplo, puede preferirse la adición de polvo de baja densidad tal como sílice de combustión (por ejemplo, Cab-O-Sil (TM)). Esto también puede cambiar las características reológicas de la disolución fundida y aumentar la procesabilidad del material polimérico.

30 La lámina adherente puede fabricarse en una variedad de formas, que implica típicamente la impregnación de la lámina porosa con una forma líquida del material polimérico. En un procedimiento preferido, el material polimérico se transporta en un disolvente y se impregna en la lámina porosa mientras está en forma líquida. Esto va seguido de evaporación del disolvente para dejar el material polimérico.

Como se analizó anteriormente, la finalidad principal de la lámina adherente es actuar como una película adherente para un producto preimpregnado.

35 Así, en una realización más, la invención también se refiere a un producto preimpregnado que comprende una película estructural de fibras y resina curable termoendurecible y que tiene un material adherente o lámina adherente como se describe en la presente memoria sobre una cara exterior.

Las fibras estructurales pueden comprender fibras resquebrajadas (es decir, de tramo roto), selectivamente fibras discontinuas o continuas.

40 Las fibras estructurales pueden hacerse de una amplia variedad de materiales tales como vidrio, carbono, grafito, polímeros metalizados, aramida y mezclas de los mismos. El material compuesto comprende típicamente desde un 30 % a un 70 % en peso de fibras estructurales.

45 Como se analizó anteriormente, el producto preimpregnado de la presente invención comprende una resina termoendurecible curable. La resina curable puede presentar una película discreta o puede ser impregnada total o parcialmente en una película de fibras estructurales. El producto preimpregnado comprende típicamente desde un 15 % a un 50 % en peso de resina curable.

La resina curable puede seleccionarse de las conocidas convencionalmente en la técnica, tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas epoxídicas, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, poliésteres, poliésteres insaturados, resinas de éster de cianato o mezclas de los mismos.

50 En particular se prefieren resinas epoxídicas, por ejemplo, resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales o trifuncionales o tetrafuncionales.

La resina epoxídica puede comprender resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o

tetrafuncionales.

5 Las resinas epoxídicas difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas a base de: diglicidil éter de Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxídicas a base de fenol y cresol, aductos de glicidil éteres de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxídicas aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxídicas difuncionales pueden seleccionarse preferiblemente de diglicidil éter de Bisfenol F, diglicidil éter de Bisfenol A, diglicidil dihidroxinaftaleno o cualquier combinación de los mismos.

10 La resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir aquellas a base de novolacas epoxídicas a base de fenol y cresol, aductos de glicidil éteres de fenol-aldehído, resinas epoxídicas aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, triglicidilaminofenilos, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

15 Las resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas incluyen N, N, N', N'-tetraglicidil-m-xilenodiamina (comercialmente disponible en Mitsubishi Gas Chemical Company, con el nombre Tetrad-X y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals) y N, N, N', N'-tetraglicidilmetilenodianilina (por ejemplo, MY721 de Huntsman Advanced Materials).

20 La resina termoendurecible también puede comprender uno o más agentes de curado. Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, en particular, anhídridos policarboxílicos; aminas, en particular, aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano y en particular las sulfonas, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4' DDS) y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3' DDS) y las resinas, fenol-formaldehído. Los agentes de curado preferidos son las aminosulfonas, en particular, 4,4' DDS y 3,3' DDS.

25 Más ejemplos del tipo y el diseño de la resina y las fibras pueden encontrarse en la patente internacional WO 2008/056123.

30 Las estructuras o materiales laminares de la presente invención pueden incluir materiales adicionales cuando se desee, tales como potenciadores del rendimiento o agentes modificadores. Dichos materiales pueden seleccionarse de flexibilizantes, agentes/partículas de endurecimiento, aceleradores adicionales, cauchos *core shell*, retardantes de llama, agentes de fusión, pigmentos/colorantes, plastificantes, absorbedores UV, componentes antifúngicos, cargas, modificadores de la viscosidad/agentes de control de flujo, estabilizantes e inhibidores.

La lámina adherente o el material adherente según la invención puede aplicarse a un producto preimpregnado en un portador fílmico. Alternativamente, la lámina adherente puede adherirse a la superficie de la estructura usando puntos de resina que se originan a partir del producto preimpregnado o añadido al mismo.

35 Como se analizó anteriormente, las estructuras o materiales laminares según la invención se destinan a laminarse con otros productos preimpregnados, para formar una pila de productos preimpregnados.

Típicamente, una pluralidad de las estructuras o materiales laminados en la pila son según la presente invención. En una realización preferida, al menos la mitad de las estructuras o materiales laminados son según la presente invención. Puede ser deseable incluso para al menos un 75 % de las estructuras o materiales laminados que sean según la invención o incluso sustancialmente todas las estructuras o los materiales laminados.

40 Una vez formada dicha pila de productos preimpregnados típicamente se cura por exposición a temperatura elevada y opcionalmente presión elevada, para producir un material compuesto curado.

En un procedimiento preferido, el material polimérico se cura junto con la resina termoendurecible del producto preimpregnado.

45 La invención se ilustrará ahora por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y las figuras adjuntas en las que:

La figura 1 presenta la relación entre adherencia y temperatura para dos estructuras según una realización de la invención y

la figura 2 presenta la relación entre adherencia y envejecimiento para dos estructuras según otra realización de la invención.

50 Ejemplos

Ejemplo 1 – preparación de material adherente

Se aplicó un compuesto de caucho de Berwin Polymer Processing (E11516 NR Trial Black) a mano a partir de disolución diluida de tolueno sobre un género de poliéster a 4 gmc (Technical Fibre Products, RU). Se ajustó la carga de caucho en el velo variando la concentración de caucho en disolución. La tabla a continuación muestra las propiedades de los géneros modificados con caucho. Los datos representan el peso promedio de dos películas hechas a mano. El velo de poliéster añade otros 4 gmc a los pesos de las áreas. Se manifiestan ligeras diferencias en el procedimiento de fundido en el peso de área mayor de caucho que resulta del ejemplo del 7,5 % que para el ejemplo del 10,0 %.

Tabla 1

Concentration de caucho en tolueno	2,5 %	5 %	7,5 %	10,0 %
Peso del área resultante (gmc)	1,8	3,0	7,8	6,6

Para los niveles de caucho inferiores la superficie del género retiene la estructura del género, ligeramente áspero y seco al tacto. La superficie inferior, que estuvo en contacto con un papel protector para ayudar a la eliminación después de fundido, forma una película brillante de caucho con un aspecto «adherido». El género se retira fácilmente del medio protector y puede aislarse como un compuesto intermedio. La disolución de caucho ha fluido claramente preferentemente al lado inferior del género.

El lado superior del género con su calidad fibrosa retenida presenta una superficie útil con la que llevar a cabo más tratamientos, añadiendo una capa adicional de material para proporcionar un elemento desviado o usado para unir a un sustrato resinoso, por ejemplo.

El género de caucho se aplica después sobre el producto preimpregnado, se seca boca abajo, para producir una película que sea más adherente que el producto preimpregnado circundante. Un calentamiento y una presión suaves ayudan a la adhesión del elemento de caucho a la superficie del producto preimpregnado. La cara de caucho presenta la capacidad para adherirse a una superficie y retirarse y reemplazarse.

Ejemplo 2 – productos preimpregnados con material adherente

Se modificó un producto preimpregnado que contenía un material de refuerzo fibroso de poliéster de tejido de 620 gmc y resina M9.7G por adición de elementos de modificación de la adherencia de caucho usando los velos descritos anteriormente. Se ensamblaron siete capas del producto preimpregnado y se curaron en una estructura laminar. El ciclo de curado fue típicamente para este producto preimpregnado de energía eólica: 1 °C/min a 80 °C, permanencia durante 2 h, después 1 °C/min a 120 °C, permanencia durante 1 h, enfriado después. Hubo poco para diferencias las muestras de un control por inspección simple.

Se ensayaron las secciones de los materiales laminares usando análisis dinámico mecánico (DMA, en inglés) usando un Perkin Elmer DMA 8000 para valorar el efecto de añadir las películas de caucho en la realización termomecánica de las partes (ASTM D5279). Se ensayó una muestra de cada material laminado. Los resultados se presentan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Muestra de material laminado	Espesor (mm)	Módulo E' comienzo T _g (°C)	Tan δ máximo (°C)
Producto preimpregnado a base de M9.7G	3,2	123,0	138,0
Producto preimpregnado a base de M9.7G + 8 gmc caucho en género	3,4	121,7	131,4
Producto preimpregnado a base de M9.7G + 3,0 gmc caucho en género	3,4	122,1	131,2
Producto preimpregnado a base de M9.7G +6,6 gmc caucho en velo	3,4	120,8	130,9

ES 2 678 646 T3

Muestra de material laminado	Espesor (mm)	Módulo E' comienzo T_g (°C)	Tan δ máximo (°C)
Producto preimpregnado a base de M9.7G +7,8 gmc caucho en velo	3,4	120,7	129,9

A pesar de los cambios muy útiles que imparten estas películas de caucho al producto preimpregnado no curado en la modificación de sus características de adherencia, es sorprendente que no se ve afectada significativamente la realización termomecánica del material laminado.

5 Ejemplo 3 - preparación de materia adherente

Se preparó un material adherente (material adherente A) disolviendo un compuesto de caucho de Berwin Polymer Processing (E11516 NR Trial Black) en una disolución diluida de tolueno (tolueno al 25 %) en un género de poliéster de 4 gmc (Technical Fibre Products, R.U.). Se ajustó la carga de caucho en el velo variando la concentración de caucho en disolución para dar como resultado un peso de caucho total para el material adherente de 7,78 g/m² (gmc).

Se preparó una variante del material adherente anterior (material adherente B) de la misma forma que el material adherente A pero añadiendo además un 25 % en peso de un polvo de fenoxi (Paphen™ PKHP-200) a la disolución de tolueno.

Se preparó una variante más del material adherente (material adherente C) de la misma forma que el material adherente A, pero incluyendo una rejilla a base de fenol de tejido (Paphen™ PKHP-200) con un peso de 0,017 g/m².

Ejemplo 4 - productos preimpregnados incluyendo materiales adherentes A, B y C

Se usaron siete capas de un producto preimpregnado que contenía un material de refuerzo de fibra de poliéster tejido de 620 gmc y resina M9.7G como el punto de partida para medir ILSS (resistencia al cizallamiento interlaminar) según el estándar EN2563:1997.

Se hicieron variantes de este material aplicando una película de material adherente A, B y C en la parte de arriba del producto preimpregnado. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Muestra de material laminar	Espesor (mm)	ILSS (MPa)
Producto preimpregnado a base de M9.7G	3,0	55,0
Producto preimpregnado a base de M9.7G+ material adherente A	3,1	40,8
Producto preimpregnado a base de M9.7G + material adherente B	3,2	52,2
Producto preimpregnado a base de M9.7G + material adherente C	3,2	49,1

Finalmente, las figuras 1 y 2 muestran el efecto del material adherente de la invención sobre la adherencia superficial de un material adherente con relación a la temperatura (figura 1) y la vida útil adicional (figura 2). Las propiedades de adherencia del producto preimpregnado se representan por los símbolos diamante. El producto preimpregnado comprende un material de refuerzo fibroso y un material resinoso.

El producto preimpregnado modificado contiene el material adherente de la invención (símbolos cuadrados) que consiste en el material A adherente. Como es evidente a partir de estas figuras, la adherencia para el producto preimpregnado modificado aumenta durante un intervalo amplio de temperaturas y también aumenta la adherencia de la vida útil adicional para el producto preimpregnado modificado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una estructura o material laminar que comprende un material de refuerzo fibroso y un material de resina de refuerzo en donde la estructura o material laminar comprende además un material adherente en una cara externa, aumentando el material adherente la adherencia superficial de la estructura o material laminar durante un intervalo de temperatura de la adherencia de desde -10 °C a 10 °C en comparación con la adherencia superficial original de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente durante el mismo intervalo de temperatura de adherencia y en donde además el material adherente comprende un material en láminas poroso impregnado al menos parcialmente con un material polimérico con una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C.
- 10 2. Una estructura o material laminar según la reivindicación 1, en donde la adherencia superficial permanece dentro de un 25 % de la adherencia superficial original después de envejecimiento de la estructura o material laminar durante un periodo de desde 5 días a 30 días.
3. Una estructura o material laminar según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la adherencia aumentada está presente para temperaturas que oscilan de -10 °C a 30 °C, preferiblemente de -10 °C a 50 °C.
- 15 4. Una estructura o material laminar según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de resina de refuerzo y el material adherente se separan en fases durante el tratamiento.
5. Uso de un material adherente para aumentar la adherencia superficial de una estructura o material laminar que comprende:
- 20 a) proporcionar una estructura o material laminar que comprenda un material de refuerzo fibroso y un material de resina de refuerzo,
- b) seleccionar un material adherente y aplicar dicho material adherente a la estructura o material laminar para aumentar la adherencia superficial de la estructura o material laminar durante un intervalo de temperatura de adherencia más amplio que el intervalo de temperatura de adherencia de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente; en donde el material adherente comprende un material en láminas poroso impregnado al menos parcialmente con un material de polímero que tiene una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C.
- 25 6. Una lámina adherente o material adherente para aumentar la adherencia superficial de una estructura o material laminar durante un intervalo de temperatura de adherencia más amplio que el intervalo de temperatura de adherencia de la estructura o material laminar en ausencia del material adherente, en donde el material adherente o lámina adherente comprende un material en láminas poroso impregnado al menos parcialmente con un material polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C.
- 30 7. Una lámina adherente o material adherente según la reivindicación 6, en donde la lámina porosa presenta un grado de apertura de desde un 10 % a un 90 %, preferiblemente de un 30 % a un 80 %.
8. Una lámina adherente o material adherente según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde la lámina porosa comprende un material polimérico.
- 35 9. Una lámina adherente o material adherente según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde la lámina porosa en forma no impregnada tiene un peso por unidad de área de desde 1 g/m² a 50 g/m² (gmc), preferiblemente de 2 gmc a 30 gmc, más preferiblemente de 3 gmc a 15 gmc, lo más preferiblemente de 4 gmc a 10 gmc.
- 40 10. Una lámina adherente o material adherente según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el material de polímero tiene una temperatura de transición vítrea menor que -20 °C, preferiblemente menor que -40 °C.
11. Una lámina adherente o material adherente según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en donde el material de polímero está presente en una cantidad de desde 1 g/m² a 50 g/m² (gmc), preferiblemente de 2 gmc a 30 gmc, más preferiblemente de 3 gmc a 15 gmc, lo más preferiblemente de 4 gmc a 10 gmc.
- 45 12. Una lámina adherente o material adherente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en donde un lado de la lámina adherente o el material adherente comprende material de polímero mientras el otro lado permanece seco y no adherente.
13. Una lámina adherente o material adherente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en donde el material de polímero comprende caucho natural o sintético no curado.
- 50 14. Uso de una lámina adherente o material adherente según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, para aumentar la adherencia superficial de un producto preimpregnado que comprende una capa estructural de fibras y

una resina curable termoendurecible.

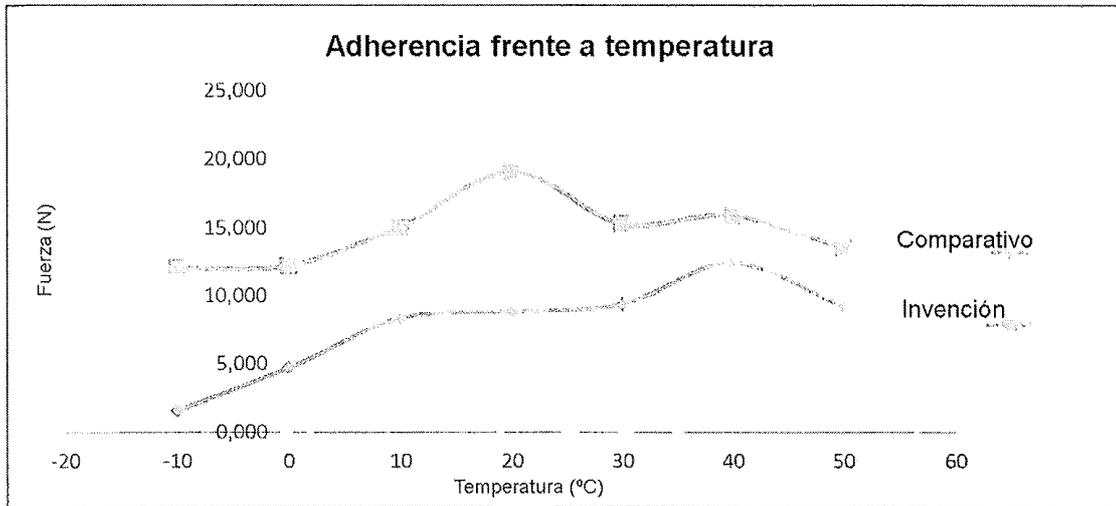


Figura 1

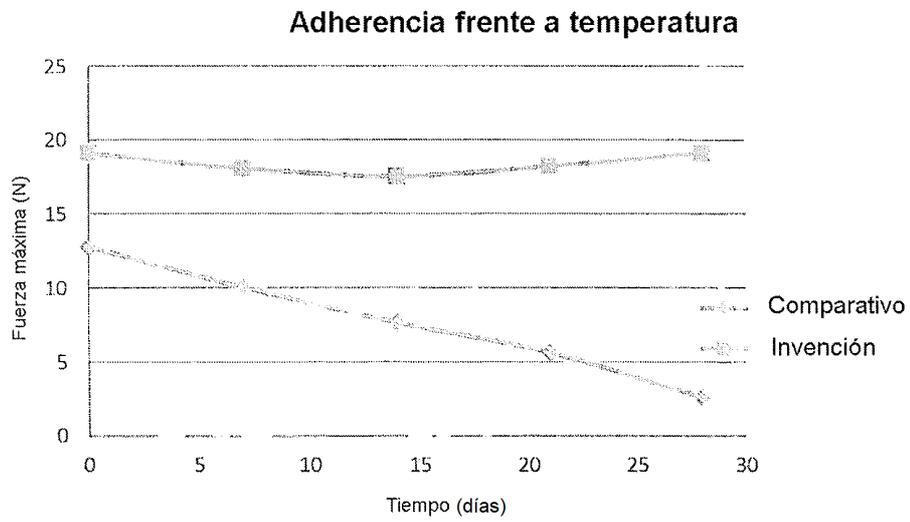


Figura 2