

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 221**

51 Int. Cl.:

B29C 65/00 (2006.01)
B29C 70/54 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
B29L 31/30 (2006.01)
B29C 65/48 (2006.01)
B29C 65/50 (2006.01)
B29C 65/76 (2006.01)
B29C 65/82 (2006.01)
B29C 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012 E 16193363 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 3141379**

54 Título: **Capa despegable**

30 Prioridad:

30.12.2011 US 201161582096 P

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

10.12.2018

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**ZHAO, YIQIANG;
KOHLI, DALIP KUMAR y
SHAH, KUNAL GAURANG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 693 221 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

Capa despegable

Antecedentes

5 La presente divulgación se refiere en general a capas despegables para la preparación de superficies de sustratos de material compuesto, más particularmente, de sustratos de material compuesto basados en resina, antes de la unión.

10 El lijado a mano, el granallado y la retirada de capas despegables son métodos convencionales para preparar superficies de sustratos de material compuesto basados en resina para la unión adhesiva en la industria aeroespacial. La unión adhesiva por retirada de una capa despegable es la más común de las tres técnicas ya que ahorra una cantidad significativa de trabajo y crea una superficie más uniformemente tratada. La retirada de capas despegables implica habitualmente la aplicación de un material de tela seca y texturizada sobre la superficie de unión del sustrato de material compuesto basado en resina, seguida de un curado. Después del curado, la capa despegable es retirada, es decir, es despegada, para revelar una superficie de unión rugosa o texturizada. Sin embargo, las capas despegables secas tienden a dejar fibras residuales rotas sobre la superficie de unión tras el despegado. Esto conduce a características deficientes de la unión adhesiva ya que las fibras residuales pueden actuar como defectos que impiden que el adhesivo humedezca completamente la superficie de unión del sustrato de material compuesto, conllevando de ese modo un fallo adhesivo. La experiencia general en la industria ha sido que el procedimiento de capas despegables carece de fiabilidad y predictibilidad con respecto al comportamiento de la unión. La publicación EP 1 674 A1 divulga un preimpregnado que comprende una resina epoxi.

Sumario

25 La presente divulgación proporciona una capa despegable rica en resina de acuerdo con la reivindicación 1 que no deja fibras residuales tras el despegado y que puede funcionar bien con diferentes sustratos de material compuesto basados en resina. La capa despegable rica en resina está compuesta de una tela tejida impregnada con una matriz de resina distinta de la matriz de resina del sustrato de material compuesto. La capa despegable está diseñada de tal manera que, después de la retirada manual de la capa despegable de la superficie del sustrato de material compuesto, quede una fina película de resina de la capa despegable sobre la superficie del sustrato de material compuesto a fin de crear una superficie adherible, pero que no quede material fibroso de la tela tejida sobre la misma superficie. Esta capa despegable rica en resina es capaz de modificar la superficie de diversos materiales compuestos para una unión fiable con una variedad de adhesivos. Por tanto, podría ser considerada una capa despegable "universal".

35 La presente divulgación proporciona también un método, que no forma parte de la invención reivindicada, de preparación de una superficie para la unión de un material compuesto usando la capa despegable comentada previamente. Se divulga también un método, que no forma parte de la invención reivindicada, de formación de una estructura de material compuesto unida que incluye: aplicar una capa despegable sobre una superficie de un primer sustrato de material compuesto formado por resina reforzada con fibra; curar conjuntamente la capa despegable y el primer sustrato de material compuesto; retirar la capa despegable del primer sustrato de material compuesto dejando una capa fina de resina de la capa despegable sobre la superficie del sustrato de material compuesto; aplicar una película adhesiva sobre al menos una de las siguientes: una superficie modificada del primer sustrato de material compuesto y una superficie de un segundo sustrato de material compuesto; poner en contacto la superficie modificada del primer sustrato de material compuesto con una superficie del segundo sustrato de material compuesto con la película adhesiva entre ellos; y curar para unir los sustratos.

Breve descripción de las figuras

50 La FIG. 1 muestra esquemáticamente el mecanismo de funcionamiento de la capa despegable rica en resina de acuerdo con la presente divulgación.

55 La FIG. 2 muestra la línea de fractura que se produce cuando se retira la capa despegable de un sustrato de material compuesto.

La FIG. 3 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una tela de poliéster ilustrativa que se puede usar para la capa despegable rica en resina.

60 La FIG. 4 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una tela de vidrio ilustrativa que se puede usar para la capa despegable rica en resina.

65 La FIG. 5 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una superficie tratada después de haber retirado la capa despegable.

La FIG. 6 muestra los datos de tenacidad a la fractura (G_{1c}) para varios preimpregnados unidos adhesivamente en un ejemplo.

5 Las FIGS. 7A y 7B son imágenes de un microscopio óptico que muestran la condición de fallo cohesivo de los preimpregnados unidos conjuntamente después del ensayo de tenacidad a la fractura (G_{1c}) de acuerdo con un ejemplo.

Descripción detallada

10 Se ha descubierto que se puede conseguir una ventaja al tratar un sustrato de material compuesto de resina reforzada con fibra con una capa despegable rica en resina para modificar la superficie del sustrato de material compuesto tratado de forma que se facilite y promueva una unión más fuerte y más duradera entre la estructura de material compuesto tratada superficialmente y un segundo sustrato de material compuesto. La superficie del sustrato de material compuesto es modificada mediante una fina película de resina que permanece sobre ella después de haber despegado la capa despegable rica en resina. El mecanismo de funcionamiento de la capa despegable se ilustra en la FIG. 1. El espesor de la resina que permanece después de haber retirado la capa despegable es de aproximadamente un 2 % - 15 % del espesor original de la capa despegable antes de su despegado. Esta capa de resina de la capa despegable que permanece proporciona una capa superficial uniforme para la unión adhesiva, incluyendo la unión conjunta y la unión secundaria. La unión conjunta en la industria de la unión de materiales compuestos significa unir un preimpregnado curado con un preimpregnado no curado usando un adhesivo. La unión secundaria significa unir un preimpregnado curado con otro preimpregnado curado usando un adhesivo. La reología y la cinética de curado de la resina de la capa despegable se controlan para minimizar el entremezclado entre la resina de la capa despegable y la resina del sustrato de material compuesto durante el curado, en el que la formulación de la resina de la capa despegable tiene una cinética de curado sustancialmente más rápida que la formulación de la resina del sustrato de material compuesto. Puesto que la capa despegable rica en resina se puede usar con varios sustratos de material compuesto de resina reforzada con fibra, esta puede ser considerada una capa despegable "universal".

30 Los sustratos de material compuesto de resina reforzada con fibra comentados en el presente documento incluyen preimpregnados o laminados preimpregnados utilizados convencionalmente en la fabricación de piezas estructurales aeroespaciales. El término "preimpregnado", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una hoja o lámina de fibras que ha sido impregnada con una resina matricial. La resina matricial puede estar presente en un estado no curado o parcialmente curado. El término "laminado preimpregnado", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una pluralidad de capas de preimpregnados que están colocados adyacentes entre sí en un apilamiento. Las capas de preimpregnados dentro del laminado pueden estar situadas en una orientación seleccionada unas respecto a las otras. Por ejemplo, los laminados preimpregnados pueden comprender capas de preimpregnados que tienen arquitecturas de fibras unidireccionales, con las fibras orientadas a 0° , 90° , un ángulo θ seleccionado, y combinaciones de las mismas, con respecto a la dimensión mayor del laminado, tal como su longitud. Debe entenderse además que, en determinadas realizaciones, los preimpregnados pueden tener cualquier combinación de arquitecturas de fibras, tales como unidireccionales y multidimensionales.

45 La capa despegable rica en resina de la presente divulgación está compuesta de una tela tejida impregnada de una matriz de resina, y tiene un contenido de resina de al menos un 20 % en peso basado en el peso total de la capa despegable, dependiendo del tipo específico de tela tejida que es impregnada. En determinadas realizaciones, el contenido de resina está en el intervalo del 20 %-50 %. La formulación de la resina y la construcción de la tela se seleccionan de tal manera que no queden fibras rotas sobre la superficie del sustrato de material compuesto después de haber retirado la capa despegable. La línea de fractura durante el despegado está dentro de la matriz de resina o en la interfaz fibra-resina, pero no dentro de la tela, tal como se ilustra en la FIG. 2. La capa despegable rica en resina se retira fácilmente de la superficie del sustrato de material compuesto después del curado. Con este fin, presenta una resistencia al despegado no superior a 1,13 Nm por 2,54 cm de ancho (10 pulgada-libra/pulgada de ancho), según el ensayo de pelado en tambor ASTM D1781.

55 La tela de la capa despegable rica en resina está compuesta de una pluralidad de hilos tejidos en un diseño de tejido. Cada hilo está compuesto de una pluralidad de filamentos fibrosos continuos (fibras individuales) retorcidos conjuntamente. La tela tejida tiene un peso de tela en el intervalo de 50-250 g/m² (gsm o gramos/m²), preferentemente de 70-220 g/m² y un espesor en el intervalo de 50-250 μ m, preferentemente de 100-200 μ m. El espesor es principalmente una función del peso y del tipo de fibra, si bien depende también del ligamento. El tipo de fibra para la tela tejida se puede seleccionar entre varios materiales sintéticos que incluyen poliésteres (poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(ácido láctico) y copolímeros de los mismos), polietileno, polipropileno, nailon, materiales elastómeros tales como LYCRA®; y fibras de alto rendimiento tales como las poliamidas (por ejemplo, Kevlar), poliimidazoles, polietilenoimina (PEI), polioxazol (por ejemplo, Zylon), polibencimidazol (PBI), poliéter éter cetona (PEEK) y vidrio. Los requisitos principales para el material de fibra son: que el material no sea quebradizo y que tenga la resistencia a la tracción requerida. Además, las telas pueden tener un acabado termofijado u otros acabados convencionales.

65

El tamaño del hilo se puede expresar en términos de la unidad de densidad lineal de masa, el *denier*. Un *denier* es igual al peso en gramos de 9000 metros de hilo. Cuanto menor sea el número, más fino será el hilo. Para un rollo de tela, los hilos que discurren en la dirección del rollo y son continuos para toda la longitud del rollo son los hilos de la urdimbre. Los hilos cortos que discurren transversalmente a la dirección del rollo se denominan hilos de la trama. Para la capa despegable rica en resina, la tela se selecciona basándose en las siguientes características: hilos de la urdimbre con una densidad lineal de masa en el intervalo de 5,56-27,78 Tex (50-250 *denier*), preferentemente de 7,78-25,56 Tex (70-230 *denier*), y los hilos de la trama con una densidad lineal de masa en el intervalo de 5,56-27,78 Tex (50-250 *denier*), preferentemente de 7,78-25,56 Tex (70-230 *denier*), una resistencia a la tracción de la urdimbre de $1,23 \times 10^4$ N/m (70 lbf/pulgada), preferentemente $\geq 1,40 \times 10^4$ N/m (80 lbf/pulgada); una resistencia a la tracción de la trama de al menos $7,00 \times 10^3$ N/m (40 lbf/pulgada), preferentemente $\geq 8,76 \times 10^3$ N/m (50 lbf/pulgada). El diseño del tejido no está limitado y puede ser ligamento tafetán, ligamento sarga, ligamento panamá, ligamento satén y similares. La densidad del tejido no debe ser demasiado alta para la tela basada en polímero (es decir, un tejido apretado) de modo que diera como resultado una baja impregnación de resina y una impregnación incompleta de los hilos.

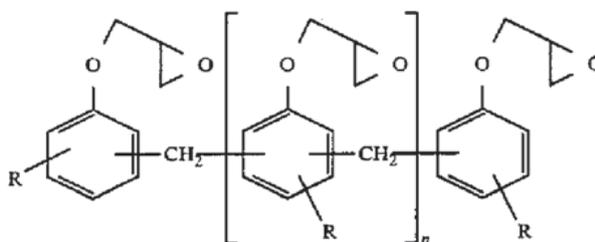
La FIG. 3 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una tela de poliéster ilustrativa que se puede usar para la capa despegable rica en resina. Este tejido particular tiene un peso de 110 g/m^2 e hilos con una densidad lineal de masa de 13,89 Tex (125 *denier*). Como puede verse en la FIG. 3, este tipo de tela de poliéster no está tejida apretadamente y contiene pequeñas aberturas en el tejido. Cuando la capa despegable que contiene este tipo de tela de poliéster es despegada de la superficie de material compuesto, se produce una película de resina con una superficie rugosa y sin fibras rotas. Dicha superficie rugosa es deseable para la unión. También se pueden usar telas tejidas apretadamente, tales como telas de vidrio, para formar la capa despegable rica en resina a fin de crear una rugosidad de la superficie deseable para la unión del material compuesto. La FIG. 4 muestra una tela de vidrio ilustrativa que se puede usar para la capa despegable rica en resina. Esta tela de vidrio está tejida más apretadamente y es más gruesa que la tela de poliéster mostrada en la FIG. 3; tiene un peso de 205 g/m^2 y un espesor de $175 \mu\text{m}$.

La matriz de resina de la capa despegable se forma a partir de una composición de resina curable que incluye: al menos una resina novolaca epoxidada que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2; una resina epoxi difuncional seleccionada entre diglicidil éteres de fenoles polihidroxilados; una resina epoxi trifuncional seleccionada entre triglicidil éteres de aminofenoles; partículas de carga inorgánicas (por ejemplo, sílice pirógena); y un agente de curado. La resina novolaca epoxidada constituye al menos un 40 % en peso basado en el peso total de la composición, preferentemente un 50-70 % en peso. La resina epoxi difuncional está presente en una cantidad de un 10-35 %, preferentemente de un 15-25 % en peso, la resina epoxi trifuncional está presente en una cantidad de un 10-30 %, preferentemente de un 10-20 % en peso, basado en el peso total de la composición de resina.

Ejemplos de resinas novolaca epoxidadas incluyen las obtenidas por reacción de fenoles tales como fenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, *p*-terc-butilfenol, *p*-nonilfenol, 2,6-xilenol, resorcinol, bisfenol-A, α - y β -naftol, y naftalendiol con aldehídos tales como acetaldehído, formaldehído, furfural, glioxal y *p*-hidroxibenzaldehído en presencia de un catalizador ácido.

Resinas novolaca epoxidadas adecuadas incluyen resinas novolaca de epoxi fenol y resinas novolaca de epoxi cresol representadas por la siguiente estructura I:

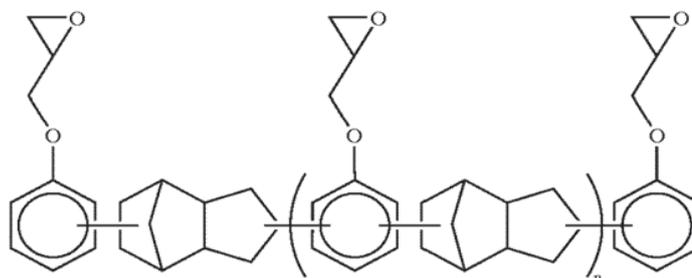
(I)



en la que n es un número entero de 0 a 8, $R = H$ o CH_3 . Cuando $R = H$, la resina es una resina novolaca de fenol. Cuando $R = \text{CH}_3$, la resina es una resina novolaca de cresol. Las resinas novolaca de epoxi fenol están disponibles en el mercado como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 y DEN 485 de Dow Chemical Co. Las resinas novolacas de epoxi cresol están disponibles en el mercado como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba-Geigy Corp.

Otra resina novolaca epoxidada adecuada es una resina novolaca epoxi hidrocarbonada que tiene un esqueleto de dicitlopentadieno representado por la siguiente estructura II:

(II)



en la que n es un número entero de 0 a 7. Ejemplos comerciales de tales resinas novolaca epoxi hidrocarbonadas incluyen Tactix® 71756, Tactix® 556 y Tactix® 756 de Vantico Inc. En una realización, la resina novolaca de estructura I se usa conjuntamente con la resina novolaca que contiene dicitopentadieno de estructura II.

Resinas epoxi difuncionales adecuadas incluyen diglicidil éteres de bisfenol A o de bisfenol F, por ejemplo, Epon® 828 (resina epoxi líquida), D.E.R. 331, D.E.R. 661 (resina epoxi sólida) suministradas por Dow Chemical Co.

Los triglicidil éteres de aminofenoles están disponibles en el mercado como Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 de Huntsman Advanced Materials.

Agentes de curado adecuados para las resinas epoxi en la composición de resina de la capa despegable incluyen una clase de agentes de curado conocida como ácidos de Lewis: trifluoruro de boro (BF_3), tricloruro de boro (BCl_3) y complejos de los mismos, tales como complejos BF_3 -amina y complejos BCl_3 -amina. Ejemplos de complejos BF_3 -amina incluyen BF_3 -MEA de Ato-Tech, Anchor 1040 (BF_3 complejado con bencilamina e isopropilamina) de Air Products, Anchor 1115 (BF_3 complejado con un aducto de isopropilamina) de Air Products, y Anchor 1170 (BF_3 complejado con clorobencilamina) también de Air Products. Ejemplos de complejos de BCl_3 -amina incluyen Omincure® BC-120. Los complejos se producen para proporcionar formas líquidas o sólidas en condiciones de uso normal. Muchos preimpregnados basados en epoxi disponibles en el mercado incluyen agentes de curado basados en amina tales como 3,3'-diaminodifenilsulfona (DOS) y dicianodiamida (DICY), que muestran una cinética de curado sustancialmente más lenta que las de una formulación de resina de la capa despegable que contiene los agentes de curado anteriores, por ejemplo, BF_3 líquido. Como resultado, la formulación de resina de la capa despegable se puede curar lo bastante rápido como para minimizar el entremezclado con la resina del preimpregnado durante el procedimiento de curado conjunto.

Se añaden cargas inorgánicas en forma de partículas (por ejemplo, en polvo) a la composición de resina de la capa despegable como un componente modificador de la reología a fin de controlar el flujo de la composición resinosa y evitar la aglomeración en la misma. Cargas inorgánicas adecuadas que se pueden usar en la composición de la película superficial incluyen sílice pirógena, talco, mica, carbonato cálcico y alúmina. La cantidad de carga inorgánica puede estar en el intervalo del 1-10 % en peso, preferentemente del 1-5 % en peso, basado en el peso total de la composición de la película superficial.

En una realización, la composición de resina de la capa despegable puede incluir, en porcentajes en peso basados en el peso total de la composición de resina: aproximadamente un 45-55 % de resina novolaca de epoxi fenol; aproximadamente un 5-15 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno, aproximadamente un 20-30 % de diglicidil éter de bisfenol A; aproximadamente 15-25 % de triglicidil éter de aminofenol; aproximadamente un 5-15 % del agente de curado BF_3 , y aproximadamente un 1-5 % de carga inorgánica.

Además, se pueden añadir también uno o más disolventes orgánicos a la composición de resina descrita anteriormente, según sea necesario, para facilitar la mezcla de los componentes. Ejemplos de tales disolventes pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos, metil etil cetona (MEK), acetona, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.

La capa despegable rica en resina se puede formar depositando como revestimiento la composición de resina descrita anteriormente sobre la tela tejida para impregnar completamente los hilos en la tela usando procedimientos convencionales de revestimiento con disolvente o por fusión en caliente. La capa despegable húmeda se deja secar después, si es necesario, para reducir el contenido de volátiles, preferentemente, a menos del 2 % en peso. El secado se puede efectuar mediante secado al aire a temperatura ambiente durante la noche, seguido de un secado en horno a 60°C - $76,67^\circ\text{C}$ (140°F - 170°F), o mediante secado en horno a temperatura elevada, según sea necesario, para reducir el tiempo de secado. Posteriormente, la capa despegable rica en resina seca se puede proteger aplicando papeles antiadhesivos o películas sintéticas desprendibles (por ejemplo películas de poliéster) en caras opuestas. Tales papeles antiadhesivos o películas sintéticas se deben retirar antes de usar la capa

despegable para la unión superficial. La capa despegable secada se aplica sobre una superficie de un sustrato de material compuesto basado en resina no curado (o parcialmente curado), por ejemplo, un preimpregnado basado en epoxi. A continuación, la capa despegable junto con el sustrato de material compuesto se somete a un curado conjunto. La capa despegable se retira después para dejar una fina película de resina sobre el sustrato de material compuesto, formando de este modo una superficie modificada lista para la unión adhesiva con otro sustrato de material compuesto.

Para la unión conjunta y la unión secundaria de dos sustratos de material compuesto, se aplica una película adhesiva curable sobre al menos una de las siguientes: una superficie modificada de un primer sustrato de material compuesto que ya está curado y una superficie de un segundo sustrato de material compuesto. La superficie modificada del primer sustrato de material compuesto curado se pone en contacto con una superficie del segundo sustrato de material compuesto de tal manera que el adhesivo está entre los sustratos. A continuación se lleva a cabo el curado para formar una estructura de material compuesto unida. Los términos "curado" y "curar", tal como se usan en el presente documento, se refieren al procedimiento de polimerización y/o reticulación que se puede realizar mediante calentamiento, exposición a luz ultravioleta, o radiación.

El curado conjunto de la capa despegable rica en resina y el sustrato de material compuesto basado en resina (por ejemplo, preimpregnado basado en epoxi) se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 110 °C (230 °F), más específicamente, en el intervalo de temperatura de 121 °C-190 °C (250 °F-375 °F). Se ha descubierto que una ventaja de la capa despegable rica en resina descrita en el presente documento es que la capa despegable se puede curar conjuntamente con la mayoría de preimpregnados disponibles en el mercado en el intervalo de curado anterior. Tales preimpregnados incluyen telas y/o cintas preimpregnadas de resina disponibles en el mercado como CYCOM 997, CYCOM 977-2, CYCOM 934, CYCOM 970, CYCOM 5317-3, CYCOM 5320-1 y CYCOM 851 de Cytec Industries Inc.; Hexply 8552 de Hexcel Corp.; y Toray 3900-2 de Toray Industries Inc. Después del curado conjunto, la capa despegable rica en resina curada presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) \geq 140 °C, en algunas realizaciones, de 140 °C-200 °C, medida mediante el método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) modulada.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de algunas realizaciones de la capa despegable rica en resina descrita en el presente documento y su aplicación, y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la presente divulgación.

Ejemplo 1

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de poliéster con una formulación de resina compuesta por, en % en peso: un 45 % de resina novolaca de epoxi fenol-formaldehído; un 11 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno; un 23 % de diglicidil éter de bisfenol A; un 14 % de triglicidil éter de aminofenol; un 5 % de BF_3 líquido, y un 2 % de sílice pirógena. La tela de poliéster tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de poliéster
Peso 85 g/m²

Densidad lineal de masa: urdimbre 16,67 Tex (150 *deniers*); trama 16,67 Tex (150 *deniers*). Resistencia a la tracción: urdimbre $2,7 \times 10^4$ N/m (155 lbf/pulgada); trama $2,1 \times 10^4$ N/m (120 lbf/pulgada). Espesor \sim 0,127 mm (0,0005 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló usando un procedimiento de fusión en caliente seguido de un procedimiento de adición de disolvente. Una vez efectuada la mezcla de fusión en caliente, se añadió el disolvente metil etil cetona (MEK) a la composición de resina para formar una suspensión sólida al 82 %. La composición de resina húmeda se depositó como revestimiento sobre la tela usando un procedimiento de revestimiento con disolvente y se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente seguido de un procedimiento de secado en horno para reducir el contenido de volátiles a menos del 2 %. La capa despegable seca tenía un contenido de resina de aproximadamente un 43 % en peso y un espesor de aproximadamente 140 μm .

Como alternativa, la formulación de resina se puede mezclar también con MEK en un procedimiento asistido con disolvente a temperatura ambiente. La mezcla de resina húmeda obtenida con un contenido de sólidos del 82 % se puede depositar como revestimiento sobre la tela del mismo modo descrito anteriormente.

La capa despegable seca comentada anteriormente se usó para preparar la superficie de un preimpregnado basado en resina epoxi reforzada con fibra, la cinta CYCOM 997 (de Cytec Industries Inc.). Después del curado conjunto a 177 °C, la capa despegable se despegó dejando una superficie modificada lista para la unión. Se llevó a cabo un ensayo de pelado en tambor ASTM D1781 a fin de evaluar la resistencia al despegado de la capa despegable. El resultado del ensayo indicó 11,1 Newtons (2,5 pulgada-libra/pulgada de ancho). Esto demuestra que la capa despegable se despegó con facilidad. Se realizó un análisis de la superficie mediante ATR-FTIR (Reflexión Total

Atenuada) para estudiar la superficie tratada del preimpregnado después del curado y la retirada de la capa despegable. Se encontró que sobre la parte superior del preimpregnado quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable. La FIG 5 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie tratada después de haber retirado la capa despegable rica en resina, lo que demuestra que no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 2

Se fabricó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de poliéster con la siguiente formulación de resina, en % en peso: un 45 % de resina novolaca de epoxi fenol-formaldehído; un 11 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno; un 22,5 % de diglicidil éter de bisfenol A; un 13,5 % de triglicidil éter de aminofenol; un 6 % de BF_3 -MEA; y un 2 % de sílice pirógena. La tela tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de poliéster retorcidas

Peso 110 g/m^2

Densidad lineal de masa: urdimbre 14 Tex (126 *denier*); trama 14 Tex (126 *denier*). Resistencia a la tracción: urdimbre $1,8 \times 10^4$ N/m (105 lbf/pulgada); trama $1,8 \times 10^4$ N/m (105 lbf/pulgada). Espesor $\sim 0,1143$ mm (0,0045 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló, se depositó como revestimiento sobre la tela, se secó y se ensayó del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar: quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable sobre la parte superior del preimpregnado después de haber retirado la capa despegable rica en resina, pero no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 3

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de poliéster con una formulación de resina compuesta por, en % en peso: un 44,5 % de resina novolaca de epoxi fenol-formaldehído; un 9 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno; un 22 % de diglicidil éter de bisfenol A; un 18 % de triglicidil éter de aminofenol; un 4,7 % de BF_3 líquido, y un 1,8 % de sílice pirógena. La tela de poliéster tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de poliéster

Peso 85 g/m^2

Densidad lineal de masa: urdimbre 16,67 Tex (150 *denier*); trama 16,67 Tex (150 *denier*). Resistencia a la tracción: urdimbre $2,7 \times 10^4$ N/m (155 lbf/pulgada); trama $2,1 \times 10^4$ N/m (120 lbf/pulgada). Espesor $\sim 0,127$ mm (0,005 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló, se depositó como revestimiento sobre la tela, se secó y se ensayó del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar: quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable sobre la parte superior del preimpregnado después de haber retirado la capa despegable rica en resina, pero no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 4

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de poliéster con una formulación de resina compuesta por, en % en peso: un 44 % de resina novolaca de epoxi fenol-formaldehído; un 9 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno; un 22 % de diglicidil éter de bisfenol A; un 17 % de triglicidil éter de aminofenol; un 6 % de BF_3 -MEA, y un 2 % de sílice pirógena. La tela de poliéster tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de poliéster retorcidas

Peso 110 g/m^2

Densidad lineal de masa: urdimbre 14 Tex (126 *denier*); trama 14 Tex (126 *denier*). Resistencia a la tracción: urdimbre $1,8 \times 10^4$ N/m (105 lbf/pulgada); trama $1,8 \times 10^4$ N/m (105 lbf/pulgada). Espesor $\sim 0,1143$ mm (0,0045 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló, se depositó como revestimiento sobre la tela, se secó y se ensayó del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar: quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable sobre la parte superior del preimpregnado después de haber retirado la capa despegable rica en resina, pero no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 5

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de poliéster con una formulación de resina compuesta por, en % en peso: un 45,5 % de resina novolaca de epoxi fenol-formaldehído; un 11,4 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitropentadieno; un 22,8 % de diglicidil éter de bisfenol A; un 13,7 % de triglicidil éter de aminofenol; un 4,8 % de BF_3 líquido, y un 1,8 % de sílice pirógena. La tela de poliéster tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de poliéster retorcidas

Peso 110 g/m^2

Densidad lineal de masa: urdimbre 14 Tex (126 *denier*); trama 14 Tex (126 *denier*). Resistencia a la tracción: urdimbre $1,8 \times 10^4 \text{ N/m}$ (105 lbf/pulgada); trama $1,8 \times 10^4 \text{ N/m}$ (105 lbf/pulgada). Espesor $\sim 0,1143 \text{ mm}$ (0,0045 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló, se depositó como revestimiento sobre la tela, se secó y se ensayó del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar: quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable sobre la parte superior del preimpregnado después de haber retirado la capa despegable rica en resina, pero no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 6

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de vidrio con una formulación de resina compuesta por, en % en peso: un 44,5 % de resina novolaca de epoxi fenol-formaldehído; un 8,9 % de resina novolaca epoxidada que contiene dicitropentadieno; un 22,3 % de diglicidil éter de bisfenol A; un 17,8 % de triglicidil éter de aminofenol; un 4,7 % de BF_3 líquido, y un 1,8 % de sílice pirógena. La tela de vidrio tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de vidrio

Peso 207 g/m^2

Resistencia a la tracción: urdimbre $6,1 \times 10^4 \text{ N/m}$ (350 lbf/pulgada); trama $4,6 \times 10^4 \text{ N/m}$ (260 lbf/pulgada). Espesor $\sim 0,1778 \text{ mm}$ (0,007 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló, se depositó como revestimiento sobre la tela del mismo modo que en el Ejemplo 1. Tras el secado, la capa despegable seca tenía un contenido de resina de aproximadamente un 28 % en peso y un espesor de aproximadamente 195 μm . La capa despegable rica en resina se ensayó a continuación del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar: quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable sobre la parte superior del preimpregnado después de haber retirado la capa despegable rica en resina, pero no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 7

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando una tela de poliéster con la formulación de resina divulgada en el Ejemplo 6. La tela de poliéster tenía las siguientes propiedades:

Tela

Ligamento tafetán, fibras de poliéster retorcidas

Peso 110 g/m^2

Densidad lineal de masa: urdimbre 14 Tex (126 *denier*); trama 14 Tex (126 *denier*). Resistencia a la tracción: urdimbre $1,8 \times 10^4 \text{ N/m}$ (105 lbf/pulgada); trama $1,8 \times 10^4 \text{ N/m}$ (105 lbf/pulgada). Espesor $\sim 0,1143 \text{ mm}$ (0,0045 pulgadas).

La formulación de resina se mezcló, se depositó como revestimiento sobre la tela, se secó y se ensayó del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar: quedaba una capa fina de aproximadamente 3-10 μm de resina de la capa despegable sobre la parte superior del preimpregnado después de haber retirado la capa despegable rica en resina, pero no quedaban fibras rotas de la tela.

Ejemplo 8

Ensayo de cizallamiento de solapamiento doble

5 Se unieron entre sí impregnados CYCOM 970 (de Cytec Industries Inc.) utilizando un adhesivo disponible en el mercado, el FM 318 M.05 psf (de Cytec Industries Inc.). Se ensayaron de tres a cuatro muestras de preimpregnados unidos a cada temperatura de ensayo. Antes de la unión, se preparó la superficie de unión de los preimpregnados usando la capa despegable rica en resina tal como se expone en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los datos del cizallamiento medio a las temperaturas de ensayo de 23 °C, -55 °C y 72 °C basados en el ensayo de cizallamiento de solapamiento doble (ASTM D3528). Como se observa en la Tabla 2, la capa despegable promueve el fallo cohesivo a las diversas temperaturas de ensayo.

TABLA 2

Temperatura de ensayo	Cizallamiento promedio (MPa)
23 °C	35,5
-55 °C	32,9
72 °C	31,7

10

Ejemplo 9

Ensayo de doble viga en voladizo

15

Se formaron muestras de preimpregnados unidas usando diversos materiales preimpregnados disponibles en el mercado y un adhesivo disponible en el mercado, el FM 309-1 (de Cytec Industries Inc.). Antes de la unión, se preparó la superficie de unión de los preimpregnados usando la capa despegable rica en resina tal como se expone en el Ejemplo 1. El ensayo de doble viga en voladizo (ASTM D5528) se llevó a cabo a 23 °C y -55 °C para medir la tenacidad a la fractura interlaminaar (G_{1c}) de los preimpregnados unidos y los resultados se muestran en la FIG. 6.

20

Los preimpregnados CYCOM 5317-6 (de Cytec Industries Inc.) se unieron conjuntamente usando el adhesivo estructural FM 309-1 M.05 psf. Antes de la unión conjunta, se usó una capa despegable rica en resina formada con la tela de vidrio mostrada en la FIG. 4 a fin de preparar la superficie de unión sobre uno de los preimpregnados. Las FIGS. 7A y 7B muestran el estado de fallo cohesivo después del ensayo de G_{1c} de los preimpregnados unidos conjuntamente.

25

30

Los términos "primero", "segundo" y similares, en el presente documento no indican ningún orden, cantidad o importancia, sino que se usan más bien para distinguir un elemento de otro, y los términos "un", "uno" y "una" en el presente documento no indican una limitación de cantidad, sino que indican más bien la presencia de al menos uno de los elementos mencionados. El modificador "aproximadamente" o "alrededor de" usado en relación con una cantidad incluye el valor indicado y tiene el significado impuesto por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado a la medición de la cantidad particular). El sufijo "(s)" o "(es)" tal como se usa en el presente documento, pretende incluir tanto el singular como el plural del término que modifica, incluyendo de ese modo uno o más de ese término (por ejemplo, "metal(es)" incluye uno o más metales). Los intervalos descritos en el presente documento son inclusivos y se pueden combinar de forma independiente (por ejemplo, intervalos de "hasta aproximadamente un 25 % en peso" o, más específicamente, "de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso", incluyen los extremos y todos los valores intermedios de los intervalos de "de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso", etc.).

35

40

Aunque se han descrito varias realizaciones en el presente documento, a partir de la memoria descriptiva se apreciarán las diversas combinaciones de elementos, variaciones o mejoras que pueden ser efectuadas en las mismas por los expertos en la materia, y que están dentro del alcance de la invención, sin alejarse de las reivindicaciones adjuntas.

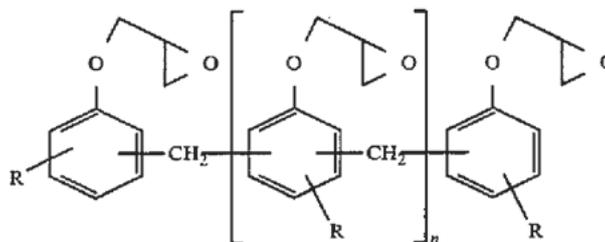
REIVINDICACIONES

1. Una capa despegable rica en resina que comprende una tela tejida impregnada de una matriz de resina curada, en la que dicha matriz de resina se forma a partir de una composición de resina que comprende:

al menos una resina novolaca epoxidada que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2; una resina epoxi difuncional seleccionada entre diglicidil éteres de fenoles polihidroxilados; una resina epoxi trifuncional seleccionada entre triglicidil éteres de aminofenoles; un agente de curado; y partículas de carga inorgánicas; en la que dicha capa despegable rica en resina tiene un contenido de resina de al menos un 20 % en peso basado en el peso total de la capa despegable, y en la que dicha tela tejida comprende una pluralidad de hilos tejidos en un diseño de tejido, teniendo dichos hilos una resistencia a la tracción de la urdimbre de $\geq 1,23 \times 10^4$ N/m; una resistencia a la tracción de la trama de $\geq 7,00 \times 10^3$ N/m, una densidad lineal de masa de la urdimbre en el intervalo de 5,56-27,78 Tex, y una densidad lineal de masa de la trama de 5,56-27,78 Tex.

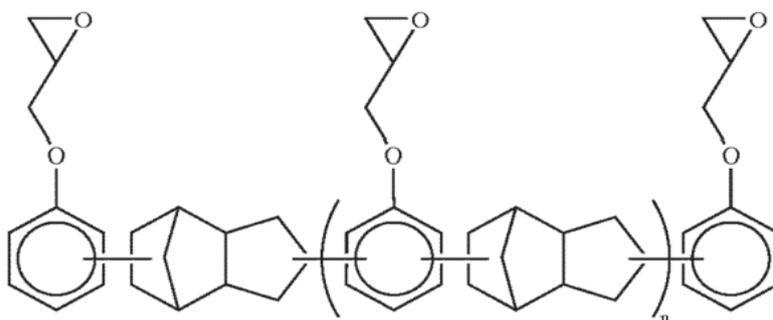
2. La capa despegable rica en resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichos hilos tienen una resistencia a la tracción de la urdimbre de $\geq 1,40 \times 10^4$ N/m, una resistencia a la tracción de la trama de $\geq 8,76 \times 10^3$ N/m, una densidad lineal de masa de la urdimbre en el intervalo de 7,78-25,56 Tex, y una densidad lineal de masa de la trama de 7,78-25,56 Tex.

3. La capa despegable rica en resina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la composición de resina comprende al menos una resina novolaca epoxidada seleccionada entre resinas novolaca de epoxi fenol y resinas novolaca de epoxi cresol representadas por la siguiente estructura:



en la que n es un número entero de 0 a 8, R = H o CH₃.

4. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la composición de resina comprende además una resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno representada por la siguiente estructura:



en la que n = un número entero de 0 a 7.

5. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que dicha tela tejida tiene un peso de tela en el intervalo de 50-250 g/m².

6. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que dicha tela tejida tiene un peso de tela en el intervalo de 70-220 g/m².

7. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que dicha tela tejida tiene un espesor de tela en el intervalo de 50-250 μm.

8. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que dicha tela tejida tiene un espesor de tela en el intervalo de 100-200 μm .
- 5 9. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que los hilos de la tela tejida están hechos de materiales seleccionados entre el grupo que consiste en: poliésteres, polietileno, polipropileno, nailon, materiales elastómeros, poliaramidas, poliimidas, polietilenimina, polioxazol, polibencimidazol, poliéter éter cetona, y vidrio.
- 10 10. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que dicha capa despegable tiene un contenido de resina en el intervalo de un 20 %-50 % en peso basado en el peso total de la capa despegable.
- 15 11. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el agente de curado se selecciona entre el grupo que consiste en BF_3 , BCl_3 y complejos de los mismos.
- 20 12. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que dicha matriz de resina se forma a partir de una composición de resina que comprende:
- una resina novolaca de epoxi fenol que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2;
 - una resina novolaca epoxidada que contiene dicitopentadieno que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2;
 - un diglicidil éter de bisfenol A;
 - un triglicidil éter de aminofenol;
 - un agente de curado seleccionado entre el grupo que consiste en BF_3 , BCl_3 y complejos de los mismos; y
 - sílice pirógena.
- 25 13. La capa despegable rica en resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que las resinas novolaca constituyen al menos un 20 % en peso basado en el peso total de la composición.

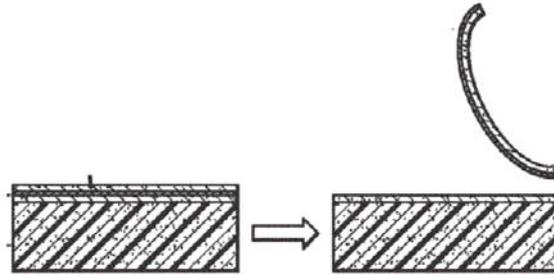


FIG. 1

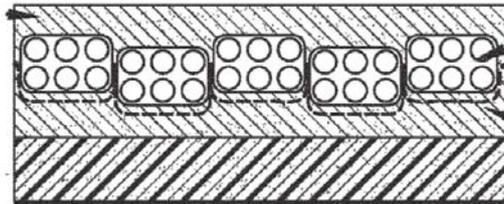
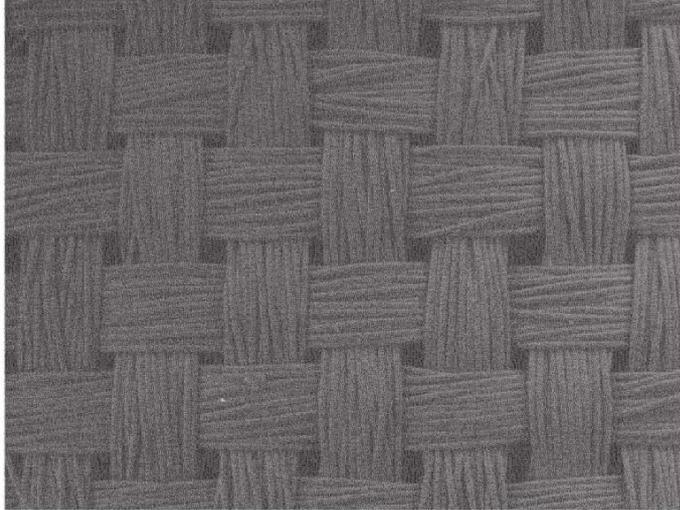


FIG. 2



16:17 L D2.2 x100 1 mm

FIG.3



16:33 L D2.1 x100 1 mm

FIG.4

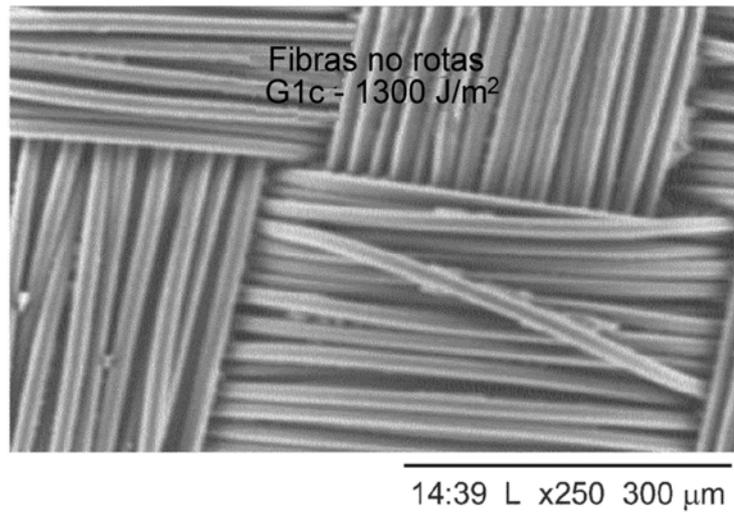


FIG.5

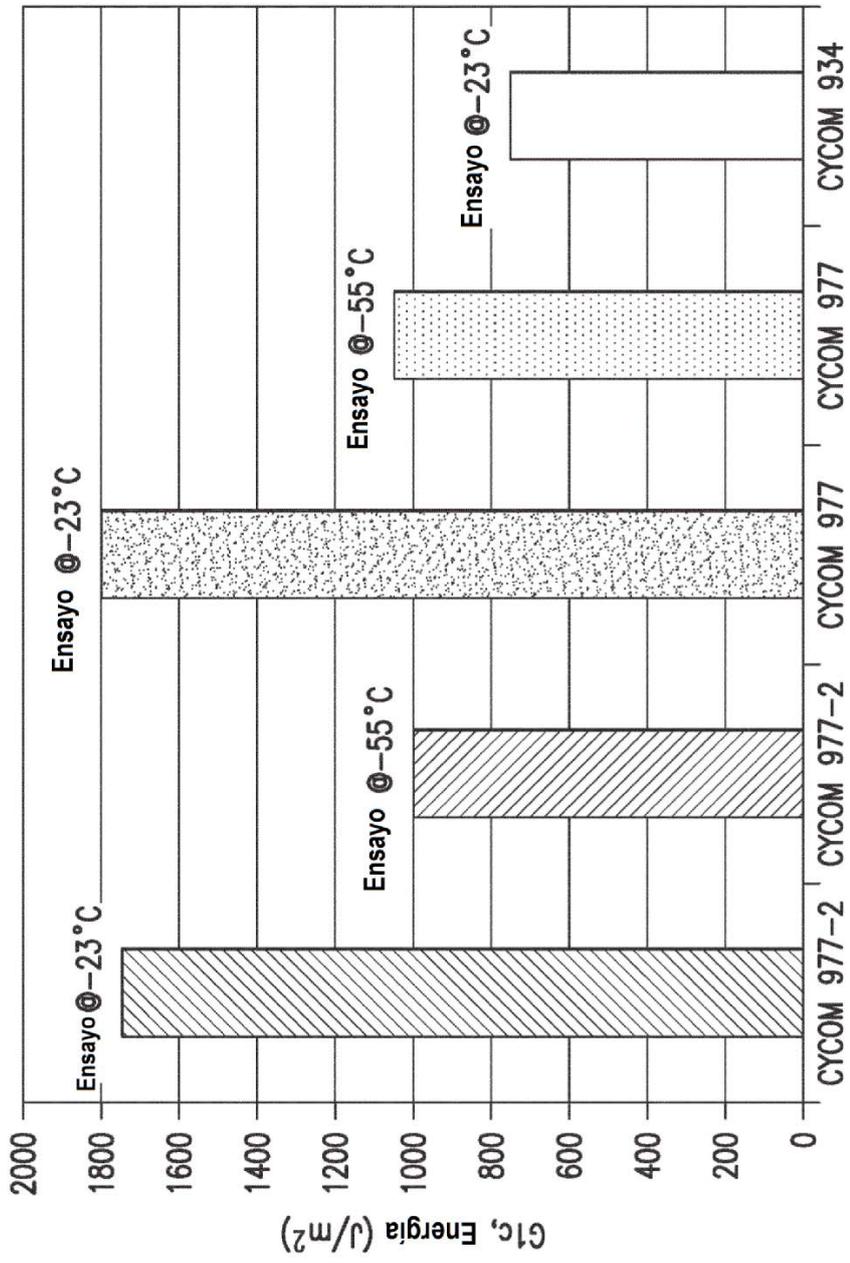
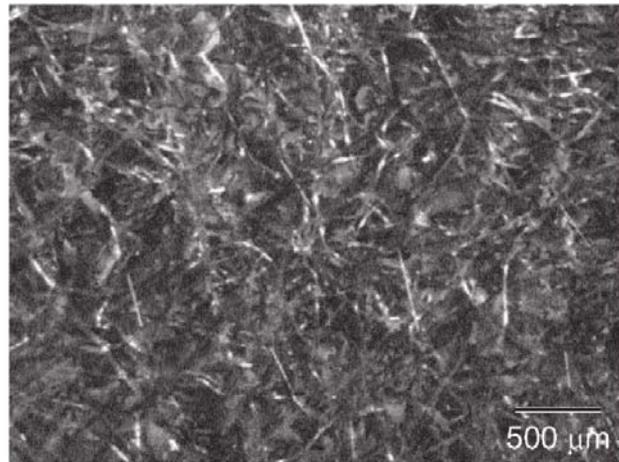
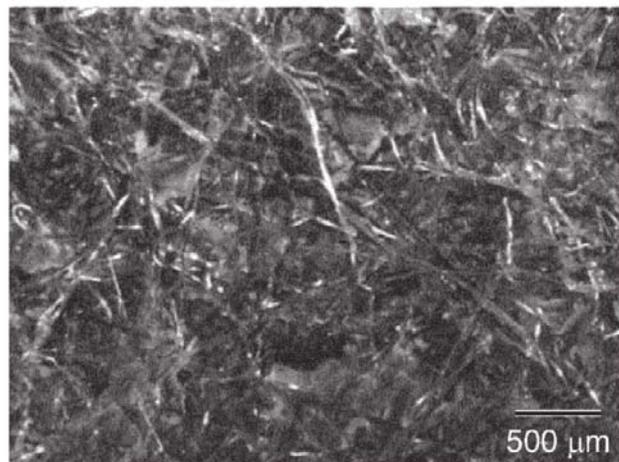


FIG.6



Lado de la unión conjunta

FIG.7A



Lado curado previamente

FIG.7B