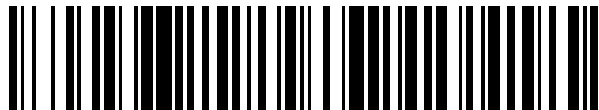


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 333**

51 Int. Cl.:

B32B 5/16 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08K 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2009 PCT/GB2009/051329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10046682**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2009 E 09737127 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2346679**

54 Título: **Materiales compuestos mejorados**

30 Prioridad:

20.10.2008 GB 0819186

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

25.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WHITER, MARK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 750 333 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 montajes de materiales preimpregnados que comprenden resina y fibras que tienen un tratamiento de acabado superficial y al material compuesto curado.

Antecedentes

10 Los materiales compuestos presentan ventajas documentadas sobre los materiales de construcción tradicionales, en particular, en que proporcionan excelentes propiedades mecánicas a densidades del material muy bajas. Como resultado, el uso de dichos materiales está siendo cada vez más extendido y su aplicación varía de «industrial» y «ocio y deportes» a componentes aeroespaciales de alto rendimiento.

15 Los materiales preimpregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnadas con resina, como resina epoxídica, se usan extensamente en la generación de dichos materiales compuestos. Típicamente, una serie de pliegues de dichos materiales preimpregnados se «amontonan» como se desea y el montaje resultante, o material laminado, se pone en un molde y se cura, típicamente por exposición a temperaturas elevadas, para producir un material laminado compuesto curado.

20 Sin embargo, si no se aplican tratamientos superficiales, dichos materiales compuestos con frecuencia tienen una superficie rugosa, o con picaduras. Esta tendencia a formar una superficie desigual parece estar estrechamente relacionada con la tosquedad de las fibras subyacentes, siendo el problema más pronunciado cuanto más toscas son las fibras. Esto puede ser un problema particular cuando se usan fibras toscas de manera rutinaria y, sin embargo, es muy deseable un acabado superficial liso, siendo un ejemplo en la construcción de palas eólicas.

25 Una técnica conocida para proporcionar un acabado superficial liso a dichos materiales compuestos es usar un denominado recubrimiento de gel. En pocas palabras, esto implica pegar una composición que pueda fluir sobre la superficie interna del molde que después se cura para formar una capa de gel, colocándose el montaje de material preimpregnado sobre la capa de gel previamente al curado. Durante el curado, el material preimpregnado y el recubrimiento de gel se funden, dando esto como resultado, generalmente, una superficie brillante lisa al material compuesto formado. Sin embargo, el procedimiento es muy laborioso requiriendo una etapa de curado inicial y tiende a producir una capa de gel de espesor desigual. Además, es necesario que la capa sea relativamente espesa (por ejemplo, de promedio 0,3 mm) para cubrir los defectos, con un incremento de peso indeseable.

30 A la vista de las desventajas de aplicar un recubrimiento de gel, una solución alternativa propuesta implica incorporar una denominada película de acabado superficial en el montaje de material preimpregnado. En la Patente Internacional WO 2008/007094 se describe dicha película de acabado, que implica una lámina de microfibras de material preimpregnado superficial con un vellón subyacente de fibra de vidrio, también preimpregnado. En el curado, las películas de acabado evitan la formación de picaduras y proporcionan una superficie lisa sin que se requiera un recubrimiento de gel.

35 Parecería, por lo tanto, que el problema de proporcionar un buen acabado superficial, incluso a materiales compuestos de fibra toscos, se había resuelto en gran medida. Sin embargo, ahora se ha encontrado que surgen problemas inesperados hasta el momento en la práctica.

40 En la Patente Estadounidense US2002079052 se describe un material preimpregnado que comprende micropartículas densificadas añadidas a una resina termoestable usada para impregnar las fibras, en donde las micropartículas se acumulan en la superficie. En la Patente Estadounidense US6042936 se describen sustratos preimpregnados basándose en un papel impregnado con resina, donde el papel comprende entre el 15 % y el 25 % en peso de microesferas de vidrio.

Sumario de la invención

45 Una vez que se monta una estructura, por ejemplo, una pala eólica, de materiales laminados compuestos curados, casi siempre es el caso que el usuario final deseará que la estructura se pinte. Sea para modificar simplemente su color o para introducir otras propiedades físicas tales como impermeabilización. Es una práctica comúnmente establecida preparar la superficie de la estructura por abrasión, por ejemplo, por lijado. Esto no solo elimina contaminantes de la superficie, sino que también permite que la pintura «se introduzca» en la microrugosidad producida, proporcionando mejor adhesión de la pintura y aumentando la vida útil de la estructura.

50 Ahora se ha encontrado que los usuarios finales lijan los materiales laminados que comprenden una película de acabado superficial en tal extensión que dañan su estructura y producen en la superficie las mismas picaduras que se pretende evitar con la película de acabado.

Los presentes autores han identificado que cuando se lija, los usuarios finales buscan un cambio en el nivel de brillo superficial como una indicación de que se lija lo suficiente. Parece que las superficies producidas por el uso de una película de acabado como se discutió anteriormente son más resistentes al lijado y como resultado se tiende a usar un régimen de lijado más agresivo, resultando que ocurra el daño ya mencionado.

5 Así, en un primer aspecto, la invención se refiere a un montaje de material preimpregnado que comprende resina termoestable y fibras y que comprende una capa superficial de resina curable superior que comprende al menos un 10,0 % en peso de material granular en forma de partículas en forma de esferas de vidrio con un tamaño de partícula de 5 a 50 micrómetros, de manera que cuando se cura el montaje, la capa superficial superior presenta una lijabilidad de al menos 0,30 mg/ciclo sobre 200 ciclos cuando se mide según ASTM D4060 usando una máquina para ensayos de abrasión Taber 5151 equipada con discos H18 y un peso de 1,0 kg.

10 Diseñando la capa superior para que responda bien al lijado, se observa un cambio en el nivel de brillo antes de que pueda ocurrir algún daño en las fibras subyacentes, permitiendo que se detenga el lijado, y proporcionando un acabado liso y limpio, pero que presente una microrugosidad lijada que permita que se aplique una capa de pintura para proporcionar una vida útil atractiva y duradera. Se ha encontrado que se prefiere la lijabilidad de 0,3 mg/ciclo a 2,0 mg/ciclo, preferiblemente de 0,4 mg/ciclo a 1,0 mg/ciclo.

La lijabilidad se consigue incluyendo un 10,0 % en peso de material granular en forma de partículas en forma de esferas de vidrio con un tamaño de partícula de 5 a 50 micrómetros en la capa superior.

Preferiblemente, la capa superficial comprende del 15 % al 40 % en peso de material granular en forma de partículas, más preferiblemente del 20 % al 30 % en peso.

20 El material granular en forma de partículas en forma de esferas de vidrio presenta un tamaño medio de partícula de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 10 a 30 micrómetros.

El espesor de la capa superior debe ser de manera que pueda lijarse con seguridad sin miedo a dañar las fibras debajo al tiempo que tampoco sea tan espesa que el aumento de peso en el material preimpregnado llegue a ser significativo. Por lo tanto, preferiblemente la capa superior presenta un espesor medio de 10 a 200 micrómetros, preferiblemente de 20 a 100 micrómetros.

25 El material granular en forma de partículas es un material inerte o «relleno» hecho de esferas de vidrio, con un tamaño de partícula de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 25 a 35 micrómetros y una densidad de partícula de 2,5 g/cm³.

30 En una realización preferida, la capa superior es coloreada, por ejemplo, comprendiendo un colorante o pigmento. Coloreando la capa superior el usuario final presenta una segunda indicación visual, además de un cambio de brillo, señalando cuándo se ha lijado lo suficiente.

35 Se prefiere que la capa superior sea translúcida de manera que el color de las capas inmediatamente debajo pueda verse a través de la capa superior cuando sea suficientemente delgada. Por ejemplo, una capa azul translúcida superior con una capa de color más pálido inmediatamente por debajo mostrará un cambio de color gradual de azul a un tono de azul más pálido a medida que el usuario final lije la capa superior.

Así, el cambio de color puede señalar al usuario final que deje de lijar antes de que se haya lijado toda la capa superior.

40 Si bien la presente invención tiene aplicabilidad general, preferiblemente el material preimpregnado de la presente invención comprende fibras de acabado superficial, como se describe en la Patente Internacional WO 2008/007094 discutida anteriormente. Así, preferiblemente el montaje de material preimpregnado comprende una capa de velo fibrosa para ayudar a proporcionar un acabado superficial liso, preferiblemente con un peso del área de 5 g/m² a 20 g/m², más preferiblemente de 7 g/m² a 15 g/m². Si hay, el velo fibroso está preferiblemente inmediatamente por debajo de la capa superior.

45 Los materiales adecuados para la capa de velo incluyen poliéster, poliamida, aramida, compuestos acrílicos y cualquier combinación de los mismos.

Preferiblemente, el velo fibroso está soportado por una capa de vellón no tejido por debajo, por ejemplo, un vellón de fibra de vidrio como se describe en la Patente Internacional WO 2008/007094. Dicho vellón puede ser de servicio más pesado que el velo con un peso del área de 30 g/m² a 70 g/m².

50 El montaje de material preimpregnado puede comprender resina de diversos tipos y formas. Por ejemplo, la resina puede estar presente como capas discretas entre láminas de fibras, incluyendo el vellón y las capas de vellón si hay. Típicamente, sin embargo, la resina se preimpregna en la estructura de las capas de fibras, aunque algunas capas de fibras pueden potencialmente dejarse «secar» como se desee en una denominada disposición semiimpregnada.

La resina puede presentarse en patrones o como capas, estando la elección de diseño al criterio del experto en la materia.

5 Típicamente, la capa de resina curable superior comprende una resina termoestable como se emplea convencionalmente en la fabricación de materiales preimpregnados, 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, resinas fenólicas, poliésteres, poliésteres insaturados, resinas de éster de cianato o mezclas de los mismos. Se prefieren resinas epoxídicas. Los agentes de curado y opcionalmente los aceleradores pueden incluirse si se desea.

El montaje de material preimpregnado comprende típicamente al menos una capa de fibras en forma de lámina.

10 El montaje de material preimpregnado comprende preferiblemente capas de resina y fibras para proporcionar resistencia mecánica al material laminado curado. El tipo y el diseño de dicha resina estructural y fibras pueden ser cualesquiera conocidos para el experto en la materia, por ejemplo, los mencionados en la Patente Internacional WO 2008/056123.

15 Típicamente, las fibras en la capa de fibras se extenderán por el montaje de material preimpregnado completo, por ejemplo, de una manera unidireccional o tejida.

En una realización preferida, la resina en la capa superior presenta una viscosidad mayor que la resina debajo de la capa superior. Esto ayuda a evitar la migración de la resina desde la región superior hasta el montaje de material preimpregnado durante el almacenamiento y el curado. La viscosidad de la resina en la capa superior es preferiblemente al menos dos veces la de la capa inmediatamente debajo.

20 La presente invención puede aplicarse a materiales preimpregnados para uso en una amplia variedad de aplicaciones. Sin embargo, se ha encontrado que es de particular relevancia para la producción de palas eólicas tales como las usadas en parques eólicos. En tales aplicaciones, típicamente, las fibras estructurales son relativamente toscas y comprenden al menos una hoja de fibras estructurales, por ejemplo, fibra de vidrio, con un peso del área de 600 g/m² a 1200 g/m².

25 El montaje de material preimpregnado de la presente invención se fabrica preferiblemente echando la capa superior sobre la superficie del molde, echando después sucesivas capas, seguido por curado del montaje por su exposición a temperatura elevada y opcionalmente presión elevada.

30 Así, el montaje de material preimpregnado se cura por la capa superior que está en contacto con una superficie del molde. Típicamente, las capas posteriores se echan en la parte de arriba de la capa superior para producir una estructura de tipo sándwich. En una realización preferida, el montaje de material preimpregnado comprende al menos tres capas, más preferiblemente al menos cuatro capas.

El montaje de material preimpregnado puede curarse por cualquier método adecuado conocido, tal como bolsa de vacío o curado en autoclave o curado en prensa. Sin embargo, se prefiere el método de bolsa de vacío ya que este es el método preferido para palas eólicas.

35 La invención se ilustrará ahora por medio de ejemplo, con referencia a las siguientes figuras, en las que:

La figura 1 es una representación de un montaje de material preimpregnado en contacto con una superficie del molde.

La figura 2 es una representación de otro montaje de material preimpregnado en contacto con una superficie del molde.

40 La figura 3 es una representación de un montaje adicional de material preimpregnado en contacto con una superficie del molde.

Volviendo a las figuras, las figuras 1 a 3 muestran un montaje 10 de material preimpregnado en contacto con una superficie 12 del molde. El material 10 preimpregnado se dispone de manera que la superficie superior esté en contacto con el molde y, así, se muestra boca abajo.

45 Las capas superiores se muestran con mayor detalle y se muestra una capa 14 superficial de resina superior que comprende:

- el 70,1 % de una resina epoxídica de bisfenol A modificada
- el 2,0 % de dicianidamida
- el 1,0 % de N,N''-(4-metil-1,3-fenilen)bis[N'N'-dimetil-urea]

- el 2,4 % de sílice de combustión tratada hidrófobamente
- el 24,4 % de microesferas de vidrio con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 30 micrómetros
- el 0,1 % de dispersión de pigmento azul en resina epoxídica de bisfenol A

5 siendo la siguiente capa una capa 16 de velo fibroso que puede ser, por ejemplo, un velo de 11 g/m² de Wramp (TM) hecho de una mezcla de poliéster al 65 % y nailon al 35 % (disponible de Technical Fibre Products, Kendal, R. U.), siendo la siguiente capa una capa 18 de vellón no tejido de 30 g/m².

10 Las siguientes capas son las denominadas capas estructurales y en la figura 1 se muestra que son una capa 20 de fibra de vidrio preimpregnada que comprende fibra de vidrio LBB 1200 completamente impregnada con resina M9,6 (ambas disponibles de Hexcel). La figura 2 muestra una capa 22 de fibra de vidrio seca que comprende fibra de vidrio LBB 1200, con una capa separada de resina 24, que comprende M9,6, en una denominada disposición semiimpregnada. La figura 3 muestra una capa 22 de fibra de vidrio seca que comprende fibra de vidrio LBB 1200, con una capa separada de fibra 26 preimpregnada que comprende LBB 1200 preimpregnada con resina M9,6.

Finalmente, el montaje de material preimpregnado se soporta además por capas adicionales de fibra 28 preimpregnada.

15 Ejemplos

Equipo de ensayo y métodos

Para medir la abrasión, se ensayaron materiales laminados curados según ASTM D4060 usando una máquina para ensayos de abrasión Taber 5151 equipada con discos H18 y un peso de 1 kg. Se midió periódicamente la pérdida de peso de la muestra (una medida de desgaste por abrasión) hasta 500 ciclos de desgaste.

20 Para medir el brillo, se midieron periódicamente los materiales laminados según EN ISO 2813 usando un medidor de brillo portátil a 85° (Sheen Instruments Ltd, Tri-Glossmaster) sobre el área de la muestra que se había sometido a abrasión.

25 Para medir el color, los materiales laminados se midieron periódicamente usando un espectrofotómetro portátil (X-Rite SP60) usando un iluminador estándar D65 y un componente especular observador estándar de 10° y espacio de color L*a*b* sobre el área de muestra que había sido sometida a abrasión.

Producción y ensayo

Los montajes de materiales preimpregnados mostrados en la figura 1 se fabricaron según el procedimiento siguiente.

30 Para producir la capa de resina superior, se calentó la resina de bisfenol A 70 °C en un envase adecuado. Cada material adicional se cargó en el envase y se mezcló usando un mezclador Speedmixer DAC 400FVZ. El material formulado se envolvió en película después en un papel siliconado usando una máquina de recubrimiento de enrollado inverso Dixon a 50 g/m² y 100 g/m².

35 Se fabrica el material preimpregnado en una línea de producción dedicada. El velo fibroso se une usando la pegajosidad inherente de la resina y el vellón intermedio puede unirse al género de refuerzo por fijación, unión térmica o usando la pegajosidad inherente de las resinas usadas. La capa de resina superior es transferida por calor del papel siliconado al lado del velo de microfibras del montaje de acabado superficial o puede recubrirse directamente con un peso preferido en el lado de vellón de microfibras.

40 Un molde (normalmente de una construcción de material compuesto) se pretrata con un agente de liberación adecuado (por ejemplo, Zyxax Watershield) previamente a la colocación del material de la invención y capas de laminación adicionales. El montaje se sella después en el interior de una bolsa de vacío, se evacúa el aire y se aplica un vacío y se cura en un horno adecuado. El esquema de curado típico es de 25 °C a 80 °C a 1 °C/min, 120 minutos a 80 °C, de 80 °C a 120 °C a 1 °C/min, 60 minutos a 120 °C.

45 Después de curar el material laminado se corta en muestras de 100 mm x 100 mm y se une a una placa de aluminio del mismo tamaño de manera que se exponga el lado de acabado superficial. Se usa adhesivo en pasta Redux 810 (Hexcel, Duxford, R. U.) para unir la placa a la muestra y se cura durante 60 minutos a 60 °C. Se taladra un agujero de 6,5 mm por el centro de cada muestra para montarla en la máquina para ensayos de abrasión Taber.

El ensayo de Taber se detiene periódicamente, se registra el número de ciclos de abrasión y se retiran las muestras para medir la pérdida de peso, el brillo y el color. Las muestras se vuelven a montar después y se vuelve a comenzar el ensayo.

Resultados

En la siguiente tabla 1 se compara la pérdida de peso por abrasión de un material compuesto de película de acabado superficial como se describe en la Patente Internacional WO 2008/007094 y un material laminar compuesto curado según la presente invención. Cuanto mayor pérdida de peso por abrasión mayor la respuesta al lijado.

5

Tabla 1

	Control - material compuesto de película de acabado superficial	Material compuesto de acabado superficial con la presente invención
Ciclos de abrasión	Pérdida de peso por abrasión (g)	Pérdida de peso por abrasión (g)
0	0	0
20	0,0049	0,0035
40	0,0106	0,0135
60	0,0159	0,0269
80	0,0206	0,0451
100	0,0256	0,0622
200	0,0441	0,1193
300	0,0547	0,1579
400	0,086	0,1980
500	0,1143	0,2548

La siguiente tabla 2 muestra cómo la invención muestra al usuario final un punto final claro cuando se lija para evitar el sobrelijado y el daño a la superficie.

10 Tabla 2

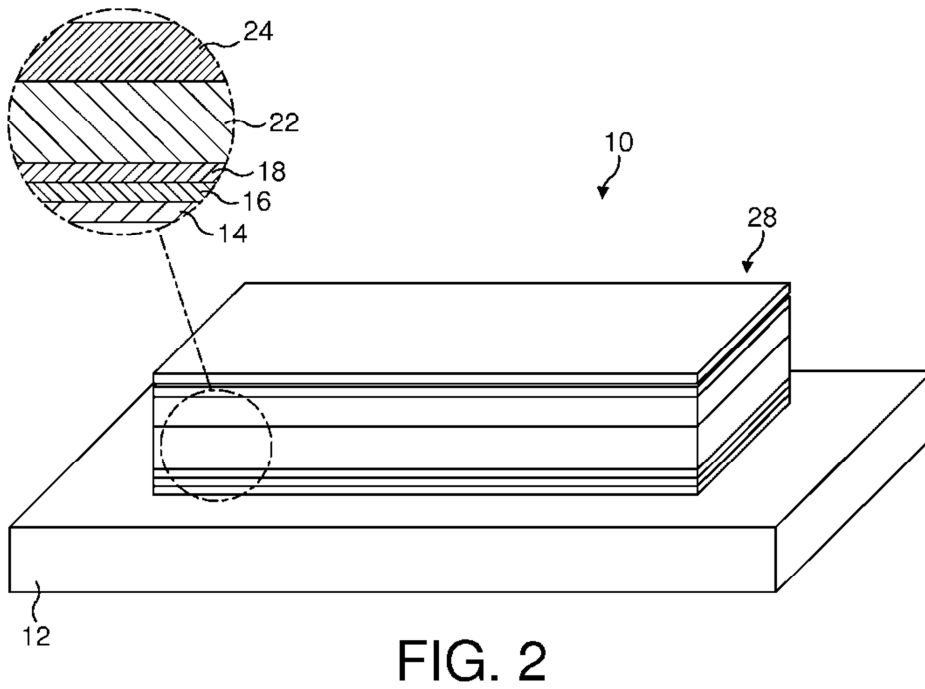
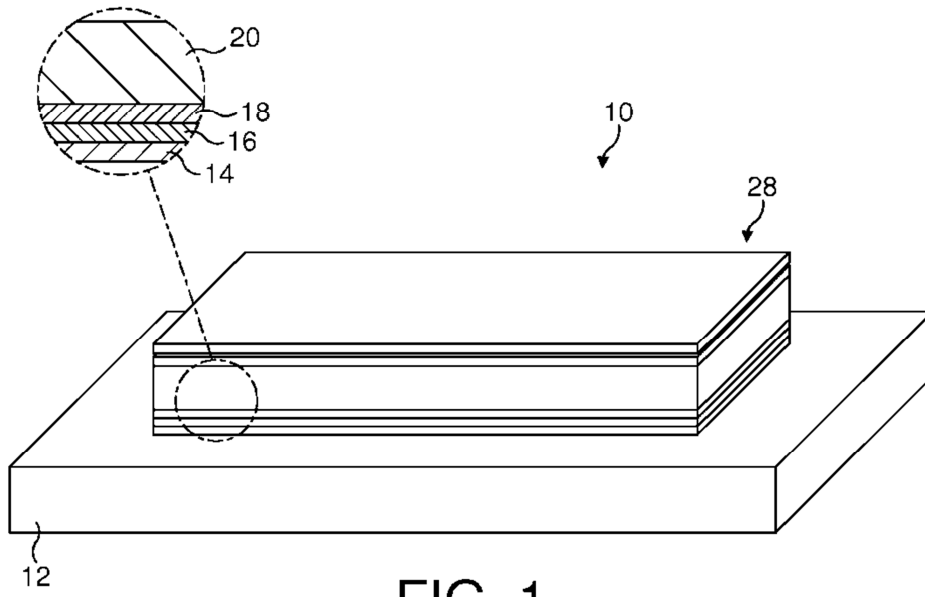
	Material compuesto de acabado superficial con la presente invención	
Ciclos de abrasión	Brillo (U. B.)	Cambio de color (ΔE)
0	24,53	0
20	12,01	3,85
40	7,54	4,34
60	4,63	6,54
80	2,31	6,98

ES 2 750 333 T3

	Material compuesto de acabado superficial con la presente invención	
Ciclos de abrasión	Brillo (U. B.)	Cambio de color (ΔE)
100	2,47	7,81
200	2,53	9,78
300	3,38	11,10
400	3,27	11,46
500	2,68	12,51

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un montaje de material preimpregnado que comprende resina termoestable y fibras y que comprende una capa superficial de resina curable superior, comprendiendo la capa superior al menos un 10,0 % en peso de material granular en forma de partículas en forma de esferas de vidrio que tienen un tamaño de partícula de 5 a 50 micrómetros, de manera que cuando se cura el montaje, la capa superficial superior comprende al menos un 10,0 % en peso del material granular en forma de partículas de manera que la capa superficial superior presenta una lijabilidad de al menos 0,30 mg/ciclo sobre 200 ciclos, cuando se mide según ASTM D4060 usando una máquina para ensayos de abrasión Taber 5151 equipada con discos H18 y un peso de 1,0 kg.
- 10 2. Un montaje de material preimpregnado según la reivindicación 1, en donde la capa superior comprende desde el 15 % al 40 % en peso de material granular en forma de partículas.
3. Un montaje de material preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa superior presenta un espesor medio de 10 a 200 micrómetros.
4. Un montaje de material preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa superior contrasta en color con la capa inmediatamente debajo.
- 15 5. Un montaje de material preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa superior es translúcida.
6. Un montaje de material preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una capa de velo fibroso debajo de la capa superior.



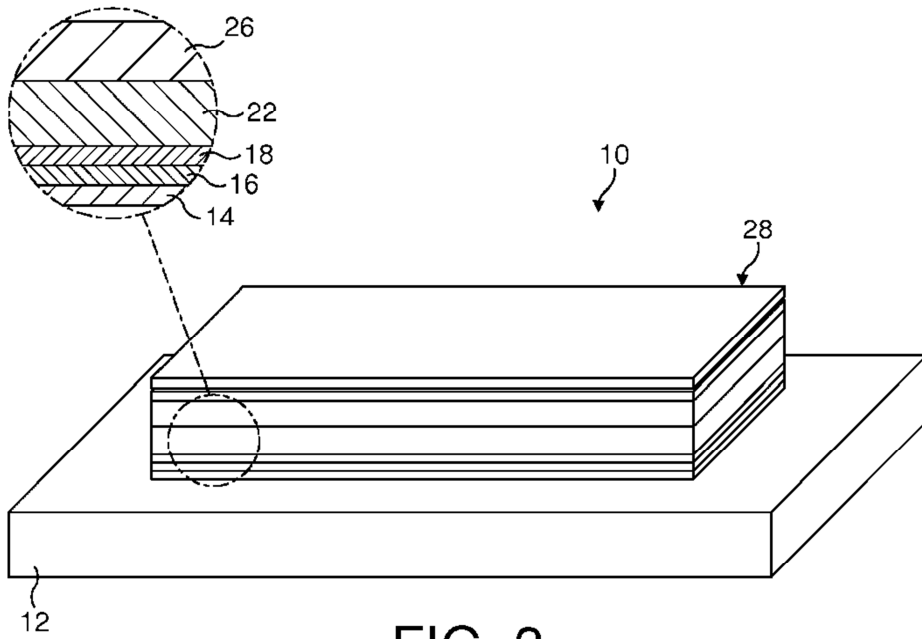


FIG. 3