

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 151**

51 Int. Cl.:

B29C 70/20	(2006.01)
B29C 70/44	(2006.01)
B29C 70/38	(2006.01)
B29C 70/54	(2006.01)
B29C 70/56	(2006.01)
B29B 11/16	(2006.01)
B32B 7/08	(2009.01)
B32B 27/12	(2006.01)
B29C 70/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2013 PCT/FR2013/052760**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076433**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2013 E 13801676 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 2919969**

54 Título: **Procedimiento de depósito de un material intermedio que permite asegurar la cohesión de este último y material intermedio**

30 Prioridad:

19.11.2012 FR 1260966

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2021

73 Titular/es:

**HEXCEL REINFORCEMENTS (100.0%)
45 rue de la Plaine
01120 Dagneux, FR**

72 Inventor/es:

**BERAUD, JEAN-MARC y
DUCARRE, JACQUES**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 811 151 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de depósito de un material intermedio que permite asegurar la cohesión de este último y material intermedio

5 La presente invención se refiere al campo técnico de los materiales de refuerzo, adecuados para la constitución de piezas compuestas. Más precisamente, a unos procedimientos y utilizaciones que permiten mejorar la resistencia a la delaminación de materiales cuando tiene lugar su depósito.

10 La fabricación de piezas o de artículos compuestos, es decir que comprenden, por un lado, uno o varios refuerzos o mantos fibrosos y, por otro lado, una matriz (que es, lo más frecuente, principalmente de tipo termoendurecible y puede incluir uno o varios termoplásticos) puede, por ejemplo, ser realizada mediante un procedimiento denominado "directo" o "LCM" (del inglés "Liquid Composite Moulding"). Un procedimiento directo se define por el hecho de que se realizan uno o varios refuerzos fibrosos en estado "seco" (es decir sin la matriz final), aplicándose la resina o la matriz por separado, por ejemplo, por inyección en el molde que contiene los refuerzos fibrosos (proceso "RTM", del inglés Resin Transfer Moulding), por infusión a través del espesor de los refuerzos fibrosos (procedimiento "LRI", del inglés "Liquid Resin Infusion", o procedimiento "RFI", del inglés "Resin Film Infusion"), o bien también por recubrimiento/impregnación manual con rodillo o con pincel, sobre cada una de las capas unitarias de refuerzo fibroso, aplicadas sucesivamente sobre la forma.

20 Para los procedimientos RTM, LRI o RFI, es preciso en general, en primer lugar, fabricar una preforma fibrosa o apilamiento de la forma del artículo terminado deseado, y después impregnar esta preforma o apilamiento con una resina destinada a constituir la matriz. La resina es inyectada o infundida por diferencial de presiones en temperatura, y después, una vez que toda la cantidad de resina necesaria está contenida en la preforma, el conjunto es llevado a una temperatura más elevada para realizar el ciclo de polimerización/reticulación y provocar así su endurecimiento.

25 Las piezas compuestas utilizadas en la industria del automóvil, aeronáutica o naval, son sometidas en particular a unas exigencias muy estrictas, en particular en términos de propiedades mecánicas. Para ahorrar en carburante, la industria aeronáutica ha sustituido numerosos materiales metálicos por unos materiales compuestos que son más ligeros.

30 La resina que se asocia ulteriormente, en particular por inyección o infusión, a los mantos unidireccionales de refuerzo en la realización de la pieza, puede ser una resina termoendurecible, por ejemplo del tipo epoxi. Para permitir un flujo correcto a través de una preforma constituida por un apilamiento de diferentes capas de fibras de carbono, esta resina es, lo más frecuentemente, muy fluida, por ejemplo de una viscosidad del orden de 50 a 200 mPa.s a la temperatura de infusión/inyección. El principal inconveniente de este tipo de resina es su fragilidad, después de la polimerización/reticulación, lo cual provoca una baja resistencia al impacto de las piezas compuestas realizadas.

35 Con el fin de resolver este problema, se ha propuesto en los documentos de la técnica anterior asociar las capas unidireccionales de fibras de carbono a unas capas intermedias poliméricas, y en particular a un no tejido de fibras termoplásticas. Estas soluciones se describen en particular en las solicitudes de patente o las patentes EP 1125728, US 6.828.016, WO 00/58083, WO 2007/015706, WO 2006/121961 y US 6.503.856. La adición de esta capa de polímero intermedio, tal como un no tejido, permite mejorar las propiedades mecánicas en la prueba de compresión después del impacto (CAI), prueba utilizada de manera habitual para caracterizar la resistencia de las estructuras al impacto.

40 La solicitud WO 2009/156157 describe un dispositivo particular y un procedimiento para depositar un material en banda sobre la superficie de una pieza o un material de soporte, pudiendo dicho material en banda y/o la pieza o el material de soporte ser recubiertos con un aglutinante, en particular un adhesivo o una resina antes y/o durante el depósito sobre la superficie.

45 La solicitante ha propuesto también en las solicitudes de patente anteriores WO 2010/046609 y WO 2010/061114, unos materiales intermedios particulares que comprenden un manto de fibras unidireccionales, en particular de carbono, asociado por encolado, sobre cada una de sus caras a un no tejido de fibras termoplásticas (denominado asimismo no tejido), así como su procedimiento de elaboración. La solicitud WO 2010/046609, más precisamente, describe un nuevo material intermedio, destinado a ser asociado a una resina termoendurecible para la realización de piezas compuestas, constituido por un manto unidireccional de fibras de carbono que presenta una masa superficial de 100 a 280 g/m², asociado, sobre cada una de sus caras, a un velo de fibras termoplásticas, presentando dichos velos, cada uno, un espesor de 0,5 a 50 micrones, preferentemente de 3 a 35 micrones, presentando el material intermedio un espesor total de 80 a 380 micrones, preferentemente de 90 a 320 micrones. Dicho material intermedio puede presentar un factor de apertura situado en el intervalo que va del 0,1 al 5%, preferentemente en el intervalo que va del 1 al 2%, obtenido gracias a unas perforaciones realizadas en el espesor del material, lo cual permite también aumentar su permeabilidad.

En la realización de dichos materiales intermedios, en particular en forma de cintas con velo, la solicitante ha constatado que en el depósito automatizado de una cinta con velo, ésta se pega al pliegue anterior por la asociación de una acción de presión y de calentamiento y después enfriamiento, pudiendo este último ser realizado sin acción particular de aportación de frigoría, por vía denominada "natural". La cinta se encuentra entonces unida al pliegue anterior por su cara inferior, y esta unión mecánica es solicitada en cizallamiento a lo largo del depósito de la cinta. La solicitación es de intensidad proporcional a la relación (tensión de depósito)/(longitud pegada). Al ser la tensión de depósito considerada generalmente constante, resulta de ello que la tensión de cizallamiento es más importante en los primeros centímetros de depósito y que ésta decrecerá con la longitud de la cinta depositada. El esfuerzo de cizallamiento se distribuye sobre la totalidad del espesor de la cinta y, si la tensión de depósito es demasiado elevada, se ha constatado en algunos casos por la solicitante, una delaminación de la cinta a nivel de su zona central que está constituida por fibras de refuerzo secas en los primeros centímetros de depósito. En efecto, la solicitante ha constatado que en dichos materiales que comprenden una cinta de fibras unidireccionales asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible, se establece una unión mecánica preferida entre los filamentos situados sobre sus caras principales de la cinta y el material termoplástico y/o termoendurecible, mientras que la zona central de la cinta constituida únicamente por filamentos corresponde a la zona de menor resistencia al cizallamiento.

Este fenómeno puede acentuarse asimismo, en el caso de materiales asociados sobre cada una de sus caras principales a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible, cuando se utiliza para depositar el material un órgano de depósito, del tipo ruedecilla o rodillo en función de la anchura del material depositado. En este caso, en todos los primeros milímetros, incluso centímetros, de encolado del material, la cara en contacto con el rodillo o la ruedecilla tiende a adherirse en el mismo, lo cual puede favorecer también la delaminación del material cuando su otra cara se pega a continuación a la superficie sobre la cual está depositada y que puede ser un soporte o el pliegue anterior.

En este contexto, el objetivo de la invención es superar los problemas de delaminación que se pueden constatar en algunos casos, en el depósito de materiales intermedios constituidos por una capa de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, como por ejemplo con las cintas con velo descritas en las solicitudes de patente WO 2010/046609 y WO 2010/061114, utilizadas en particular en la realización de apilamientos. Para ello, la presente invención propone un nuevo procedimiento de depósito que utiliza una etapa previa y que permite conservar la integridad de los materiales intermedios utilizados en su depósito.

La presente invención se refiere a un procedimiento de depósito en continuo sobre una superficie de depósito de un material intermedio constituido por una capa unidireccional de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible, no representando la o las capas de material termoplástico y/o termoendurecible constitutiva(s) del material intermedio más del 10% de la masa total del material intermedio, y representando preferentemente del 0,5 al 10%, y preferentemente del 2 al 6%, de la masa total del material intermedio, en el que:

- el material intermedio ha sufrido, previamente a su depósito, una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes realizada de manera que se atraviese el espesor total del material intermedio y estando acompañada de un calentamiento que provoca la fusión por lo menos parcial del material termoplástico o una polimerización parcial o completa del material termoendurecible, a nivel de los puntos de aplicaciones de los esfuerzos pasantes, y que provoca una penetración del material termoplástico y/o termoendurecible y que crea unos puentes de unión en el espesor de la capa unidireccional de fibras de refuerzo, que se extiende preferentemente desde una cara principal a la otra de la capa unidireccional de fibras de refuerzo,
- el material intermedio se deposita en continuo, según una trayectoria de desplazamiento determinada, con aplicación simultánea sobre el material intermedio, de una tensión y de una presión de manera que se aplique sobre la superficie de depósito, siendo el depósito realizado aplicando una cara del material intermedio en curso de depósito que corresponde a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible sobre la superficie de depósito y/o aplicando el material intermedio en curso de depósito sobre la superficie de depósito portadora de un material termoplástico y/o termoendurecible, y activando el material termoplástico y/o termoendurecible que se encontrará en la interfaz entre el material intermedio y la superficie de depósito, de manera que se asegure la unión entre el material intermedio depositado y la superficie de depósito.

En el marco de la invención, el material intermedio es sometido, antes de la operación de depósito, a una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes, de manera que aumente la cohesión en el espesor del material intermedio. A continuación, cuando tiene lugar su depósito, la totalidad del material intermedio está mejor conservada, a pesar de las tensiones en cizallamiento que sufre.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento de constitución de un apilamiento por depósitos sucesivos de materiales intermedios constituidos por una capa unidireccional de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible, en el que los materiales intermedios

son depositados según el procedimiento en continuo de la invención. El apilamiento realizado comprende varias capas unidireccionales de fibras de refuerzo, con por lo menos dos capas unidireccionales de fibras de refuerzo que se extienden según unas direcciones diferentes.

5 La invención tiene asimismo por objeto la utilización en un procedimiento de depósito en continuo según la invención de un material intermedio que ha sufrido previamente una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes, para conservar la cohesión del material en su depósito, y en particular en los primeros centímetros de depósito.

10 La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de una pieza compuesta que comprende una etapa de constitución según el procedimiento definido en el marco de la invención de un apilamiento por depósitos sucesivos de materiales intermedios, estando dichos materiales intermedios constituido cada uno por una capa de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, seguida por una etapa de difusión, por infusión o inyección, de una resina termoendurecible, de una resina termoplástica o de una mezcla de dichas resinas, dentro del apilamiento, seguida por una etapa de consolidación de la pieza deseada por una etapa de polimerización/reticulación según un ciclo definido en temperatura y bajo presión, y por una etapa de enfriamiento.

20 La presente invención se refiere asimismo a unos materiales intermedios constituidos por una capa unidireccional de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible, no representando la o las capas de material termoplástico y/o termoendurecible constitutiva(s) del material intermedio más del 10% de la masa total del material intermedio y representando, preferentemente, del 0,5 al 10%, y preferentemente del 2 al 6%, de la masa total del material intermedio, que ha sufrido una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes realizada de manera que se atravesase el espesor total del material intermedio y que va acompañada de un calentamiento que provoca la fusión por lo menos parcial del material termoplástico o una polimerización parcial o completa del material termoendurecible, a nivel de los puntos de aplicaciones de los esfuerzos pasantes, y que provoca una penetración del material termoplástico y/o termoendurecible y que crea unos puentes en el espesor de la capa unidireccional de fibras de refuerzo, que se extiende preferentemente desde una cara principal a la otra de la capa unidireccional de fibras de refuerzo. De manera ventajosa, la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza según una densidad de puntos de aplicación de 40000 a 250000 por m², y preferentemente de 90000 a 110000 por m² y el material intermedio obtenido presenta un factor de apertura del 0 al 2%, y preferentemente del 0 al 1% y preferentemente del 0%. En particular, dicho material intermedio podrá presentar un factor de apertura del 0 al 2% y, preferentemente del 0%, y haber sido obtenido con una densidad de puntos de aplicación de 90000 a 110000 por m².

35 La descripción siguiente en referencia a las figuras adjuntas, permite comprender mejor la invención y detalla diferentes variantes de realización aplicables, indiferentemente, a los procedimientos y utilidades que constituyen el objeto de la invención.

40 Las figuras 1A y 1B son unas vistas esquemáticas que ilustran dos modos de depósito de materiales intermedios que pueden ser utilizados en el marco de la invención.

La figura 2 presenta esquemáticamente las fuerzas aplicadas sobre un material intermedio al comienzo de su depósito.

45 La figura 3 es una vista esquemática que ilustra otro modo de depósito de materiales intermedios que pueden ser utilizados en el marco de la invención.

50 Las figuras 4A a 4C son unas vistas esquemáticas que ilustran la realización sucesiva de depósitos de materiales intermedios que se presentan en forma de cinta.

La figura 5 es una vista esquemática de una serie de puntos de aplicación a nivel de los cuales se ejercen los esfuerzos pasantes, penetraciones, o perforaciones.

55 La figura 6A es una fotografía de conjunto de un material intermedio perforado que puede ser utilizado en el marco de la invención.

La figura 6B es una fotografía que corresponde a una vista microscópica, que proporciona una vista detallada del efecto de una perforación del material presentado en la figura 6A.

60 La figura 6C es una fotografía de otro material intermedio perforado que puede ser utilizado en el marco de la invención que tiene unas características diferentes (OF).

65 La figura 6D es una fotografía que corresponde a una vista microscópica, que proporciona una vista detallada del efecto de una perforación del material presentado en la figura 6C.

La figura 6E muestra una micrografía de un corte en el espesor de un estratificado realizado a partir del material intermedio presentado en la figura 6C con infusión de resina RTM 6 (de la compañía Hexcel Corporation) al 60% de tasa en volumen de fibras.

5 La figura 7 representa esquemáticamente un dispositivo de aplicación puntual de esfuerzos pasantes.

La figura 8 estudia la resistencia a la delaminación de un material intermedio utilizado en el marco de la invención, en función de la tensión aplicada a dicho material intermedio cuando tiene lugar una operación de perforación.

10 La figura 9 estudia la resistencia a la delaminación obtenida en función de la densidad de microperforaciones aplicada al material intermedio, en diferentes casos de gramaje de mantos unidireccionales de fibras de carbono.

15 La figura 10 presenta los resultados de resistencia a la delaminación obtenidos para diferentes materiales intermedios en función del velo y del gramaje del manto unidireccional de carbono utilizados.

20 La figura 11 presenta los resultados de resistencia a la delaminación obtenidos en función de la tasa másica de velo.

La invención utiliza el depósito en continuo de un material intermedio, según una trayectoria de desplazamiento determinada, con aplicación simultánea sobre el material intermedio, de una tensión y de una presión, con el fin de aplicarla sobre la superficie de depósito, realizándose el depósito aplicando una cara del material intermedio en el proceso de depósito que corresponde a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible sobre la superficie de depósito y/o aplicando el material intermedio en el proceso de depósito sobre la superficie de depósito portadora de una material termoplástico y/o termoendurecible y activando, a nivel de la zona de depósito, la interfaz entre el material intermedio y la superficie de depósito, de manera que se asegure la unión entre el material intermedio depositado y la superficie de depósito.

30 La figura 1A ilustra el depósito de un material intermedio 1 constituido por una capa de fibras unidireccionales 2 asociada sobre una sola de sus caras denominada 1₁ a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible 3. El material intermedio se deposita de tal manera que su cara 1₂, que corresponde a la capa de fibras unidireccionales 2, se aplique contra la superficie de depósito 4. En este caso, la superficie de depósito 4 está constituida a su vez por una capa de material termoplástico y/o termoendurecible 5 que se activa y que asegura la unión con el material intermedio. La activación está asegurada por unos medios apropiados no representados, a medida que avanza el depósito del material intermedio.

40 Lo más frecuentemente, el material intermedio es depositado en continuo, según una trayectoria de desplazamiento determinada, con aplicación simultánea sobre el material intermedio de una tensión y de una presión de manera que se aplique sobre la superficie de depósito una cara del material intermedio en curso de depósito que corresponde a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible y activando cuando tiene lugar su depósito, dicha capa de material termoplástico y/o termoendurecible, de manera que se asegure la unión entre el material intermedio depositado y la superficie de depósito. Esta posibilidad en la que el material intermedio es depositado de manera que la capa de material termoplástico y/o termoendurecible 3 se aplique contra la superficie de depósito 4 se presenta en la figura 1B.

50 Sea cual sea el caso, la activación se realiza a nivel o cerca de la zona de depósito, de manera que la capa de material termoplástico y/o termoendurecible que debe asegurar la unión resulte pegajosa, antes de que se realice el contacto entre el material intermedio y la superficie de depósito.

De manera clásica, en el marco de la invención, la constitución de piezas compuestas pasa por la realización de un apilamiento o preforma de materiales intermedios. Cada material intermedio comprende una capa de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible. Con el fin de constituir el apilamiento deseado, cada material intermedio es depositado sobre una superficie que puede ser, o bien un elemento de soporte en el caso del depósito de la primera capa de material(es) intermedio(s) necesaria para la realización del apilamiento, o bien un material intermedio depositado previamente. El depósito de cada material intermedio se realiza, preferentemente, de tal manera que por lo menos una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible se aplique sobre la superficie de depósito y se active cuando tiene lugar su depósito, de manera que se asegure la unión con la superficie sobre la cual se deposita el material intermedio. Dicho depósito facilita el depósito del primer pliegue, que puede ser depositado sobre cualquier tipo de superficie compatible de encolado con el material polimérica seleccionado. Además, se obtiene así por lo menos una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible que se encuentra en la interfaz de dos materiales intermedios depositados uno sobre el otro y asegura su unión uno con el otro.

En el marco de la invención, el depósito de un material intermedio se realiza en continuo con aplicación sobre este último de una presión de manera que lo aplique sobre la superficie de depósito. La fuerza resultante de esta presión puede, por ejemplo, ser de 0,3 a 8N por cm de anchura de material intermedio. De manera que se asegure un depósito adecuado, el material intermedio es tensado durante su depósito. Para ello, es estirado paralelamente a la dirección de las fibras unidireccionales. En particular, se puede aplicar al material intermedio una tensión de 2 a 50 g por cm de anchura de material intermedio. Resulta de ello que en los primeros centímetros de depósito, el material intermedio 1 es sometido a una tensión en cizallamiento debido a que es estirado en un sentido debido a su unión con la superficie de depósito 4 y en el sentido opuesto debido a la tensión aplicada sobre este último, como se representa esquemáticamente en la figura 2.

El órgano de depósito es, de manera ventajosa, un dispositivo giratorio de tipo rodillo, rueda o ruedecilla, en función de la anchura del material intermedio depositado. Este órgano de depósito está acoplado a un dispositivo de desplazamiento y de avance del material durante su depósito. El depósito del material intermedio se puede realizar así de manera automatizada gracias a un dispositivo de mando.

La figura 3 ilustra otro modo de realización en el que el desplazamiento del material intermedio 1 está asegurado a medida que tiene lugar su depósito ejerciendo una presión, preferentemente de manera sustancialmente perpendicular a la superficie de depósito 4 sobre la cual se deposita. El órgano de depósito está constituido por un rodillo 6 que ejerce una presión sobre el material 1, de manera que lo aplique sobre la superficie de depósito 4. El material intermedio, en el ejemplo ilustrado en la figura 3, está compuesto por un manto unidireccional 10 asociado sobre cada una de sus caras a una capa de material termoplástico y/o termoendurecible 20 y 30. La manipulación de dichos materiales intermedios simétricos es más fácil, dado que en todos los casos, se tienen dos capas de material termoplástico y/o termoendurecible en la interfaz, y el material puede ser depositado sobre una u otra de sus caras. La capa de material termoplástico y/o termoendurecible situada en la interfaz del material intermedio en curso de depósito y de la superficie sobre la cual se deposita se activa a medida que avanza el depósito, mediante cualquier medio apropiado, por ejemplo, por un dispositivo de calentamiento, en particular una lámpara infrarroja, una boquilla de gas caliente o un LASER representado con la referencia 7 en la figura 3, orientado hacia la zona de depósito del material intermedio. Se ha mostrado en particular que la utilización de un LASER de diodo de 500 W y de longitud de onda comprendida entre 965 nm y 980 nm ofrecía la posibilidad de depósito del material intermedio a unas velocidades de 1 m/segundo en 50 mm de anchura. Una potencia más elevada permite aumentar más esta velocidad o depositar una anchura superior. La activación permite reblandecer la capa polimérica que debe ser activada realizando una fusión por lo menos parcial en el caso de un material termoplástico y un inicio de polimerización en el caso de un material termoendurecible.

Después del enfriamiento, que puede ocurrir naturalmente, sin medio adicional de frigoría, se asegura así la unión del material en la superficie de depósito. La trayectoria de depósito del material intermedio puede ser rectilínea o curva. Las fibras unidireccionales siguen la trayectoria de depósito.

Las figuras 4A a 4C ilustran un modo de realización en el que diferentes bandas 100 de materiales intermedios son depositadas unas al lado de las otras según unas trayectorias de depósito paralelas, de manera que formen unas capas 200₁ a 200_n. Como se ilustra en la figura 4A, el dispositivo 300 que permite activar el material termoplástico y/o termoendurecible es solidaria con el órgano de depósito 400, de manera que puedan desplazarse juntos. El órgano de depósito 400 se desplaza para el depósito de las diferentes bandas 100 que son recortadas al final de la trayectoria gracias a un órgano de recorte no representado. Cuando una capa está totalmente depositada, la orientación del órgano de depósito se modifica, como se ilustra en la figura 4B, en el caso de la primera capa 200₁, de manera que se depositen las diferentes bandas de materiales intermedios sucesivas que deben constituir la capa siguiente según una trayectoria de depósito diferente de la capa anterior. La figura 4C representa el depósito de la segunda capa 200₂. Las bandas 100 de material intermedio constitutivas de una misma capa se depositan de manera adyacente, sin espacio entre bandas, y con un encolado sobre el 100% de su superficie. Es posible así realizar un material denominado multiaxial. El procedimiento de depósito ilustrado en las figuras 4A a 4C está particularmente adaptado para el depósito de materiales intermedios de anchura comprendida entre 3 y 300 mm y de poca variación en anchura, teniendo típicamente una desviación estándar en anchura inferior a 0,25 mm.

En el marco de la invención, el material intermedio se prepara previamente a su depósito en continuo en el cual éste es sometido a una cierta presión y a una cierta tensión que dan lugar a la aplicación de esfuerzos de cizallamiento, de manera que se garantice una mejor cohesión al material intermedio a pesar de las fuerzas de cizallamiento ejercidas sobre este último en la operación de depósito. Esta preparación consiste en realizar sobre el material intermedio una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes, de manera que se atraviese el espesor total del material intermedio. Esta aplicación puntual de esfuerzos pasantes va acompañada de un calentamiento que provoca la fusión por lo menos parcial del material termoplástico o una polimerización parcial o completa del material termoendurecible, a nivel de los puntos de aplicaciones de los esfuerzos pasantes, lo cual provoca una penetración del material termoplástico y/o termoendurecible y crea unos puentes de unión en el espesor de la capa unidireccional de fibras de refuerzo. Preferentemente, estos puentes de uniones están establecidos entre las dos caras principales de la capa unidireccional de fibras de refuerzo.

La invención está adaptada para el depósito de materiales intermedios en los que, sobre por lo menos una parte del espesor de la capa unidireccional, las fibras unidireccionales de refuerzo están secas, es decir no impregnadas de material termoplástico y/o termoendurecible, y por lo tanto más sensibles a la delaminación. La o las capa(s) termoplástica(s) y/o termoendurecible(s) asociada(s) al manto unidireccional, puede(n) no obstante haber penetrado ligeramente en este último, cuando tiene lugar la asociación realizada en general por termocompresión, pero la parte central, en el caso de un material que comprende dos capas de material termoplástico y/o termoendurecible, o la parte opuesta a la capa de material termoplástico y/o termoendurecible en el caso de un material que comprende sólo una única capa de material termoplástico y/o termoendurecible, que corresponde generalmente a por lo menos el 50% del espesor de la capa de fibras unidireccionales, permanece no impregnada y se califica por lo tanto como seca. La operación de penetración consiste en atravesar el espesor total del material intermedio, calentando al mismo tiempo el material termoplástico o termoendurecible de manera que este último se encuentre reblandecido y pueda ser arrastrada en la capa de fibras unidireccionales, a nivel de los puntos de aplicación de los esfuerzos pasantes. Una vez enfriado, el material termoplástico y/o termoendurecible crea en el espesor de la capa de fibras unidireccionales unos puentes de unión, lo cual permite reforzar su cohesión. Después de dicha operación, con la excepción de las zonas que bordean los puntos de aplicación de esfuerzos pasantes, sobre por lo menos el 50% de su espesor, la capa de fibras unidireccionales está todavía seca, es decir no impregnada de material termoplástico y/o termoendurecible.

En el marco de la invención, la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes corresponde a una operación de penetración en diferentes puntos de aplicación o de penetración. En la continuación de la descripción, se denominará indiferentemente operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes u operación de penetración en diferentes puntos de penetración, consistiendo dicha etapa en atravesar, por lo menos sobre una parte de su espesor, un material intermedio. La operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza, preferentemente, gracias a la penetración de una aguja o de una serie de agujas, lo cual permite controlar la orientación de los esfuerzos pasantes. La operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes realizada sobre el material intermedio debe estar acompañada de un calentamiento que provoca la fusión por lo menos parcial del material termoplástico y/o el reblandecimiento del material termoendurecible, a nivel de los puntos de aplicaciones de los esfuerzos pasantes. Para ello, se utilizará, por ejemplo, un órgano de penetración calentado a su vez. Sin embargo, también se podría prever realizar dicha operación gracias a un chorro de gas caliente. Aunque esto no sea preferido, se podría prever también calentar la capa de material termoplástico y/o termoendurecible previamente a la operación de penetración.

De manera ventajosa, la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza aplicando una fuerza de tensión sobre el material intermedio. En primer lugar, se aplicará una tensión suficiente, en particular de 15 a 3000 g por cm de anchura sobre el material intermedio, lo más frecuentemente en desplazamiento, cuando tiene lugar la operación de penetración, de manera que permita la introducción del medio o del órgano de penetración seleccionado. De manera ventajosa, la fuerza de tensión sobre el material intermedio se seleccionará de manera que provoque un apriete por lo menos parcial de las fibras unidireccionales después de la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes. En particular, se buscará obtener un factor de apertura lo más bajo posible, para no deteriorar las propiedades mecánicas de la pieza obtenida a continuación a partir de dicho depósito de material intermedio. Para obtener un factor de apertura lo más bajo posible, la operación de penetración se realizará aplicando sobre el material intermedio una tensión tal que la abertura creada por el órgano o el medio de penetración pueda cerrarse de nuevo después de la extracción de este último. En particular, se aplicará una tensión de 300 a 2000 g por cm de anchura sobre el material intermedio para obtener dicho apriete.

Evidentemente, el órgano o el medio utilizado para la operación de penetración es retirado después de haber atravesado el material intermedio en cuestión efectuando una simple trayectoria de ida, o bien efectuando una trayectoria de ida y vuelta. Esta retirada se efectuará, por lo tanto, preferentemente, antes del enfriamiento del material termoplástico y/o termoendurecible, con el fin de permitir el apriete de las fibras. El tiempo de enfriamiento del material termoplástico y/o termoendurecible hasta su punto de endurecimiento será por lo tanto superior al tiempo necesario para que las fibras se aprieten, incluso se realineen totalmente, bajo la fuerte tensión que se les aplica.

El resultado o el objetivo de esta operación de penetración es minimizar los riesgos de delaminación, que podrían producirse cuando tiene lugar el depósito del material intermedio, de acuerdo con la etapa de depósito descrita anteriormente, y en particular en los primeros centímetros de depósito en los que es sometido a las principales fuerzas de cizallamiento.

De manera preferida, la operación de penetración se realiza según una dirección transversal a la superficie del material intermedio atravesado.

Se ha constatado que una densidad de puntos de penetración de 40000 a 250000 por m², y preferentemente de 90000 a 110000 por m², permitía obtener unos resultados en términos de resistencia a la delaminación particularmente satisfactorios. La operación de penetración puede dejar o no unas perforaciones en el material intermedio atravesado. Las aberturas creadas por la operación de perforación presentarán lo más frecuentemente, en el plano del material intermedio atravesado, una sección circular o más o menos alargada, en forma de un ojo

o de hendidura. Las perforaciones resultantes tienen, por ejemplo, una mayor dimensión, medida paralelamente a la superficie atravesada, que puede ir hasta 10 mm y de anchura que puede ir hasta 300 μm .

De manera ventajosa, la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes conduce a un factor de apertura superior o igual a 0 e inferior o igual al 5%, y preferentemente del 0 al 2%, y más preferentemente del 0 al 1%, de manera que se impacte lo menos posible en las propiedades mecánicas de las piezas compuestas obtenidas posteriormente. El factor de apertura puede ser definido como la relación entre la superficie no ocupada por el material y la superficie total observada, cuya observación se puede realizar por encima del material con una iluminación por debajo de este último. Se puede medir, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la solicitud WO 2011/086266. El factor de apertura puede ser nulo y corresponder a un material con una delaminación muy mejorada.

Se realizará un calentamiento a nivel del medio de penetración o alrededor de este último, de manera que permita el reblandecimiento del material termoplástico y/o termoendurecible inicialmente presente sólo en la superficie del material intermedio y su penetración en la capa de fibras unidireccionales. Una resistencia calentadora puede, por ejemplo, ser integrada directamente en el medio de penetración, del tipo aguja. Se produce así una fusión del material termoplástico o una polimerización parcial o completa en el caso de un material termoendurecible alrededor del medio de penetración, lo cual conduce, después del enfriamiento, a la creación de puentes de unión entre las fibras de la capa unidireccional. Preferentemente, el medio de calentamiento está integrado directamente en el medio de penetración, de tal manera que el medio de penetración sea calentado a su vez.

Cuando tiene lugar la penetración, el material intermedio podrá hacer tope sobre una superficie que podrá entonces ser calentada localmente alrededor del medio de penetración, con el fin de realizar un calentamiento localizado alrededor de este último o bien, por el contrario, ser aislada totalmente, de manera que se evite un reblandecimiento de la capa de materiales termoplástico y/o termoendurecible o de una mezcla de los dos con la cual entrará en contacto. La figura 7 muestra un dispositivo de calentamiento/penetración 600 equipado con un conjunto de agujas 700 alineadas de acuerdo con las líneas de penetración y paso de separación seleccionados.

Los puntos de penetración estarán dispuestos, preferentemente, de manera que formen, por ejemplo, una red de líneas paralelas, y estarán dispuestos, ventajosamente, sobre dos series S1 y S2 de líneas, de manera que:

- en cada serie S1 y S2, las líneas sean paralelas entre sí,
- las líneas de una serie S1 sean perpendiculares a la dirección A de las fibras unidireccionales del manto,
- las líneas de las dos series S1 y S2 sean secantes y formen, entre sí, un ángulo α diferente de 90°, y en particular del orden de 50 a 85°, que es de aproximadamente 60° en el ejemplo ilustrado en la figura 5.

Esta configuración se ilustra en la figura 5. Dado que a nivel de los puntos de penetración 500, la penetración de un órgano tal como una aguja, puede provocar, no la formación de un orificio, sino más bien una hendidura como lo muestran las figuras 6A y 6C, debido a que las fibras unidireccionales se separan unas de las otras a nivel del punto de penetración, se obtiene así un desplazamiento de las hendiduras unas con respecto a las otras. Esto permite evitar la creación de una abertura demasiado grande debido a la reunión de dos hendiduras demasiado próximas una a la otra.

La figura 6A muestra un material intermedio compuesto por un manto unidireccional de 140 g/m² de fibras de carbono IMA 12K de la compañía Hexcel Corporation con un velo 1R8D03 de la compañía Protechnic (Cernay, Francia) termocomprimido por cada lado. Este material intermedio presenta una anchura de 6,35 mm y un factor de apertura del 1,6% (desviación estándar del 0,5%). Se ha producido por penetración con una serie de agujas calientes con una tensión de 315 g/cm.

La figura 6B muestra un agrandamiento de una zona perforada del material presentado en la figura 6A.

La figura 6C muestra un material intermedio de 210 g/m² de fibras IMA 12K de la compañía Hexcel Corporation con un velo 1R8D06 de la compañía Protechnic (Cernay, Francia) termocomprimido por cada lado, de 6,35 mm de anchura que tiene un factor de apertura del 0,5% (desviación estándar del 0,3%). Se ha producido por penetración con una serie de agujas calientes con una tensión de 315 g/cm.

La figura 6D muestra un agrandamiento de una zona perforada del material presentado en la figura 6C.

La figura 6E muestra una micrografía de un corte en el espesor de un estratificado realizado a partir del material intermedio presentado en la figura 6C con infusión de resina RTM 6 (de la compañía Hexcel Corporation), al 60% de tasa en volumen de fibras. Esta micrografía pone en evidencia que la operación de penetración de la aguja caliente a través del material intermedio genera un desplazamiento del polímero de la superficie del material intermedio dentro de éste, aumentando así su resistencia a la delaminación.

Parece que la masa superficial de los hilos de refuerzo y del velo influyen sobre el factor de apertura obtenido con una misma tensión de los hilos cuando tiene lugar la perforación. El manto de 210 g/m² tiene un factor de apertura más reducido que el manto de 140 g/m², mientras que se ha utilizado un velo de mayor gramaje. El fenómeno de reorganización de los filamentos bajo tensión transcurre más fácilmente con un material más grueso. La solicitud WO 2010/046609 describe dichos materiales intermedios que han sufrido una operación previa de penetración/perforación, constituidos por un manto unidireccional de fibras de carbono, asociado sobre cada una de sus caras a un no tejido de fibras termoplásticas. Se podrá hacer referencia a esta solicitud de patente para más detalles, dado que describe de manera detallada unos materiales intermedios que se pueden utilizar en el marco de la invención. Conviene, no obstante, subrayar que, en esta solicitud de patente, se realizaba una operación de penetración o de perforación para mejorar la permeabilidad del apilamiento en la realización de la pieza compuesta. En el marco de la invención, dicha operación se utiliza para mejorar la cohesión de los materiales intermedios durante su depósito que utiliza un depósito progresivo y una unión progresiva del material intermedio y forma unos puentes de unión entre las fibras unidireccionales. Esta mejora se pone en evidencia en los ejemplos siguientes.

En el marco de la invención, sea cual sea la variante de realización, la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realizará mediante cualquier medio de penetración apropiado, preferentemente automatizado, y en particular gracias a una serie de agujas, puntas u otros. El diámetro de las agujas (en la parte regular después de la punta) será en particular de 0,8 a 2,4 mm. Los puntos de aplicaciones estarán, lo más frecuentemente, separados en 5 a 2 mm.

La operación de penetración se realiza sobre los materiales intermedios que son depositados a continuación, incluso apilados para formar un apilamiento necesario para la realización de una pieza compuesta. No es necesario que los puntos de penetración se superpongan después, cuando tiene lugar el apilamiento de los materiales intermedios. De manera preferida, el apilamiento realizado está exclusivamente constituido por materiales intermedios definidos en el marco de la invención, que han sufrido la operación de penetración.

Es posible, según un modo de realización preferido en el marco de la invención, realizar el apilamiento por superposición de materiales intermedios constituidos por un material de refuerzo a base de fibras unidireccionales de carbono, asociado sobre por lo menos una de sus caras a una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de los dos. Dicho material intermedio podrá estar constituido por un manto unidireccional de fibras de carbono, asociado sobre una sola de sus caras, o sobre cada una de sus caras, a una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de los dos. Dichos materiales intermedios presentan una cohesión propia, habiendo sido la o las dos capas de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de los dos, asociada(s) previamente al material de refuerzo, preferentemente gracias al carácter termoplástico o termoendurecible de la capa por termocompresión.

El apilamiento realizado en el marco de la invención podrá comprender un gran número de capas de materiales intermedios, en general, por lo menos cuatro y en algunos casos más de 100, incluso más de 200. Cada capa de material(es) intermedio(s) podrá estar constituida por una única anchura de material intermedio, o bien por depósitos lado a lado, realizados de manera unida o no de materiales intermedios. El apilamiento estará constituido, preferentemente, únicamente por materiales intermedios definidos en el marco de la invención y, según un modo de realización ventajoso, por materiales intermedios todos idénticos.

Las fibras de refuerzo constitutivas de los materiales intermedios depositados en el marco de la invención y, por lo tanto, utilizados para la concepción de los apilamientos son, por ejemplo, unas fibras de vidrio, de carbono, de aramida, de cerámicas, siendo las fibras de carbono particularmente preferidas.

De manera clásica, en este campo, por "manto o capa unidireccional de fibras de refuerzo", se entiende un manto constituido exclusivamente o casi exclusivamente por fibras de refuerzo depositadas según una misma dirección, de manera que se extiendan de manera sustancialmente paralela unas a las otras. En particular, según un modo de realización particular de la invención, el manto unidireccional no comprende ningún hilo de trama que pase a entrelazar las fibras de refuerzo, ni siquiera de costura que tendría como objetivo dar una cohesión al manto unidireccional antes de su asociación a una capa de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de los dos. Esto permite en particular evitar cualquier ondulación dentro del manto unidireccional.

En el manto unidireccional, los hilos de refuerzo, preferentemente, no están asociados a un aglutinante polimérico y, por lo tanto, no con calificados de secos, es decir que no están ni impregnados, ni recubiertos, ni asociados a cualquier aglutinante polimérico antes de su asociación a las capas de material termoplástico y/o termoendurecible. Las fibras de refuerzo se caracterizan, no obstante, lo más frecuentemente, por una tasa másica de ensimaje estándar que puede representar como máximo un 2% de su masa. Esto está particularmente adaptado para la realización de piezas compuestas por difusión de resina, según los procedimientos directos bien conocidos por el experto en la materia.

Las fibras constitutivas de los mantos unidireccionales son preferentemente continuas. La capa o manto unidireccional presente en los materiales intermedios depositados pueden estar constituidos por uno o por varios

hilos. Un hilo de carbono está constituido por un conjunto de filamentos y comprende, en general, de 1000 a 80000 filamentos, ventajosamente de 12000 a 24000 filamentos. De manera particularmente preferida, en el marco de la invención, se utilizan unos hilos de carbono de 1 a 24 K, por ejemplo de 3K, 6K, 12K o 24K, y preferentemente de 12 y 24K. Por ejemplo, los hilos de carbono presentes dentro de los mantos unidireccionales, presentan un título de 60 a 3800 Tex, y preferentemente de 400 a 900 Tex. El manto unidireccional se puede realizar con cualquier tipo de hilo de carbono, por ejemplo, unos hilos de Alta Resistencia (HR) cuyo módulo en tracción está comprendido entre 220 y 241 GPa y cuya tensión de ruptura en tracción está comprendida entre 3450 y 4830 MPa, unos hilos de Módulo Intermedio (IM) cuyo módulo en tracción está comprendido entre 290 y 297 GPa y cuya tensión de ruptura en tracción está comprendida entre 3450 y 6200 MPa y unos hilos de Alto Módulo (HM) cuyo módulo en tracción está comprendido entre 345 y 448 GPa y cuya tensión de ruptura en tracción está comprendida entre 3450 y 5520 Pa (según el "ASM Handbook", ISBN 0-87170-703-9, ASM International 2001).

En el marco de la invención, sea cual sea la variante de realización del procedimiento de constitución de un apilamiento, el apilamiento está constituido, preferentemente, por varios materiales intermedios que comprenden cada uno una capa de fibras de refuerzo unidireccionales, con por lo menos dos capas de fibras de refuerzo unidireccionales que se extienden según unas direcciones diferentes. Todas las capas de fibras de refuerzo unidireccionales pueden tener unas direcciones diferentes o sólo algunas de ellas. Si no, aparte de sus diferencias de orientación, las capas de fibras de refuerzo unidireccionales presentarán, preferentemente, unas características idénticas. Las orientaciones preferidas son, lo más frecuentemente, las que forman un ángulo de 0°, +45° o -45° (que corresponde asimismo a +135°), y +90° con el eje principal de la pieza que debe ser realizada. El 0° corresponde al eje de la máquina que permite realizar el apilamiento, es decir al eje que corresponde a la dirección de avance del apilamiento cuando tiene lugar su concepción. El eje principal de la pieza que es el eje más grande de la pieza se confunde generalmente con el 0°. Es posible, por ejemplo, realizar unos apilamientos casi isotrópicos, simétricos u orientados seleccionando la orientación de los pliegues. A título de ejemplos de apilamiento casi isotrópico, se pueden citar el apilamiento según los ángulos 45°/0°/135°/90°, o 90°/135°/0°/45°. A título de ejemplos de apilamiento simétrico, se puede citar 0°/90°/0°, o 45°/135°/45°. En particular, se podrán realizar unos apilamientos que comprenden más de 4 mantos unidireccionales, por ejemplo de 10 a 300 mantos unidireccionales. Estos mantos podrán estar orientados según 2, 3, 4, 5, incluso más, direcciones diferentes.

De manera ventajosa, los materiales intermedios utilizados comprenden un manto unidireccional de fibras de carbono que presenta un gramaje de 100 a 280 g/m².

En el marco de la invención, sea cual sea la variante de realización, la o las capas de material termoplástico y/o termoendurecible presentes en los materiales intermedios utilizados es (son), preferentemente, un no tejido de fibras termoplásticas. Aunque estas posibilidades no sean preferidas, se podrían utilizar unas capas de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de los dos del tipo tejido, película porosa, rejilla, tricotado o depósito de polvo. Se entiende por "capa de material termoplástico y/o termoendurecible" que dicha capa puede estar constituida por un solo material termoplástico o termoendurecible, de una mezcla de materiales termoplásticos, de una mezcla de materiales termoendurecibles o de una mezcla de materiales termoplástico(s) y termoendurecible(s).

Por no tejido, que se puede denominar asimismo "velo", se entiende clásicamente un conjunto de fibras continuas o cortas dispuestas aleatoriamente. Estos no tejidos o velos podrán, por ejemplo, ser producidos mediante los procedimientos por vía seca ("Drylaid"), vía húmeda ("Wetlaid"), por vía fundida ("Spunlaid"), por ejemplo por extrusión ("Spunbond"), extrusión soplado ("Meltblown"), o por hilado con disolvente ("electrospinning", "Flashspinning"), bien conocidos por el experto en la materia. En particular, las fibras constitutivas del no tejido pueden presentar unos diámetros medios comprendidos en el intervalo que va de 0,5 a 70 µm, y preferentemente de 0,5 a 20 µm. Los no tejidos pueden estar constituidos por fibras cortas o, preferentemente, por fibras continuas. En el caso de un no tejido de fibras cortas, las fibras pueden presentar, por ejemplo, una longitud comprendida entre 1 y 100 mm. Los no tejidos ofrecen una cobertura aleatoria y, preferentemente, isotrópica.

De manera ventajosa, cada uno de los no tejidos presente en los materiales intermedios utilizados tiene una masa superficial comprendida en el intervalo que va de 0,2 a 20 g/m². De manera preferida, cada uno de los no tejidos presentes en los materiales intermedios utilizados tiene un espesor de 0,5 a 50 micrones, preferentemente de 3 a 35 micrones. Las características de estos no tejidos se podrán determinar según los procedimientos descritos en la solicitud WO 2010/046609.

La o las capas de material termoplástico o termoendurecible presente(s) en los materiales intermedios utilizados, y en particular los no tejidos, es (son), preferentemente, de un material termoplástico seleccionado de entre las poliamidas, las copoliamidas, las poliamidas - bloque éter o éster, las poliiftalamidas, los poliésteres, los copoliésteres, los poliuretanos termoplásticos, los poliacetales, las poliolefinas de C2-C8, las polietersulfonas, las polisulfonas, las polifenilensulfonas, las polietereteretonas, las polieteretetonacetonas, los poli(sulfuros de fenileno), las polieterimididas, las poliimididas termoplásticas, los polímeros de cristales líquidos, los fenoxis, los copolímeros de bloques tales como los copolímeros estireno-butadieno-metilmetacrilato, los copolímeros metilmetacrilato-acrilato de butil-metilmetacrilato y sus mezclas.

Las otras etapas utilizadas para la fabricación de la pieza compuesta son totalmente habituales para el experto en la materia. En particular, la fabricación de la pieza compuesta utiliza, como etapas finales, una etapa de difusión, por infusión o inyección, de una resina termoendurecible, de una resina termoplástica o de una mezcla de dichas resinas, dentro del apilamiento, seguida por una etapa de consolidación de la pieza deseada por una etapa de polimerización/reticulación según un ciclo definido en temperatura y bajo presión, y por una etapa de enfriamiento. Según un modo de realización particular, adaptado, por otro lado, a todas las variantes de realización descritas en relación con la invención, las etapas de difusión, consolidación y enfriamiento se realizan en un molde abierto.

En particular, una resina difundida dentro del apilamiento será una resina termoplástica tal como se ha enumerado anteriormente para la capa de material termoplástico constitutiva del apilamiento, o preferentemente una resina termoendurecible seleccionada de entre los epóxidos, los poliésteres insaturados, los vinilésteres, las resinas fenólicas, las poliimidadas, las bismaleimidadas, las resinas fenol-formaldehídos, urea-formaldehídos, las 1,3,5-triazina-2,4,6-triaminas, las benzoxazinas, los ésteres de cianatos, y sus mezclas. Esta resina podrá comprender asimismo uno o varios agentes endurecedores, bien conocidos por el experto en la materia para ser utilizados con los polímeros termoendurecibles seleccionados.

En el caso en el que la realización de la pieza compuesta utilice la difusión, por infusión o inyección, de una resina termoendurecible, de una resina termoplástica o de una mezcla de dichas resinas, dentro del apilamiento que es la aplicación principal considerada en el marco de la invención, el apilamiento realizado, antes de la adición de esta resina externa, no contiene más del 10% de material termoplástico o termoendurecible. En particular, las capas de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de los dos representan del 0,5 al 10% de la masa total del apilamiento, y preferentemente del 2 al 6% de la masa total del apilamiento, antes de la adición de esta resina externa. Aunque la invención está particularmente adaptada para la realización del procedimiento directo, es aplicable asimismo a los procedimientos indirectos que utilizan unos materiales de tipo preimpregnados.

De manera preferida, en el marco de la invención, el apilamiento se efectúa de manera automatizada.

La invención utilizará preferentemente una infusión en el apilamiento, bajo presión reducida, en particular bajo una presión inferior a la presión atmosférica, en particular inferior a 1 bar y, preferentemente, comprendida entre 0,1 y 1 bar, de la resina termoendurecible o termoplástica, o una mezcla de tales resinas, para la realización de la pieza compuesta. La infusión se realizará, preferentemente, en un molde abierto, por ejemplo por infusión bajo lona al vacío.

La pieza compuesta se obtiene al final después de una etapa de tratamiento térmico. En particular, la pieza compuesta se obtiene generalmente por un ciclo de consolidación clásica de los polímeros considerados, efectuando un tratamiento térmico, recomendado por los proveedores de estos polímeros, y conocido por el experto en la materia. Esta etapa de consolidación de la pieza deseada se realiza por polimerización/reticulación según un ciclo definido en temperatura y bajo presión, seguida por un enfriamiento. En el caso de resina termoendurecible, se tendrá lo más frecuentemente una etapa de gelificación de la resina antes de su endurecimiento. La presión aplicada en el ciclo de tratamiento es baja en el caso de la infusión bajo presión reducida y más fuerte en el caso de la inyección en un molde RTM.

De manera ventajosa, la pieza compuesta obtenida presenta una tasa en volumen de fibras del 55 al 70% y en particular del 57 al 63%, lo cual conduce a unas propiedades satisfactorias, en particular para el campo de la aeronáutica. La tasa en volumen de fibras (TVF) de una pieza compuesta se calcula a partir de la medición del espesor de una pieza compuesta conociendo la masa superficial del manto unidireccional de carbono y las propiedades de la fibra de carbono, a partir de la ecuación siguiente:

$$\text{TVF (\%)} = \frac{n_{\text{pliegue}} \times \text{Masa superficial UD}_{\text{carbono}}}{\rho_{\text{fibra carbono}} \times e_{\text{placa}}} \times 10^{-1} \quad (1)$$

en la que e_{placa} es el espesor de la placa en mm,
 $\rho_{\text{fibra carbono}}$ es la densidad de la fibra de carbono en g/cm³,
 la masa superficial UD_{carbono} está en g/m².

Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención, pero no tienen ningún carácter limitativo.

Descripción de los materiales de partida:

- Velo de copoliámidas de 118 μm de espesor y de 6 g/m², comercializado bajo la referencia 1R8D06 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia)
- Velo de copoliámidas de 59 μm de espesor y de 3 g/m², comercializado bajo la referencia 1R8D03 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia),
- Manto unidireccional realizado con unos hilos IMA 12K y 446 Tex de la compañía Hexcel, de manera que se obtenga una masa superficial de 140, 210 o 280 g/m².

Preparación de los materiales intermedios

5 Se realiza y se une térmicamente un material intermedio de anchura de 6,35 mm que corresponde a una asociación velo poliamida/manto unidireccional de fibras de carbono/velo poliamida de acuerdo con el procedimiento descrito en las páginas 27 a 30 de la solicitud WO 2010/046609.

10 Un dispositivo tal como se ilustra en la figura 7 se utiliza para efectuar una operación de penetración sobre el material, con una disposición de los puntos de penetración como se presenta en la figura 5. En todos los ensayos realizados, las agujas se calientan a una temperatura de 220°C. Las agujas utilizadas son de acero tratado con carbonitruro de titanio. Presentan una punta de una longitud de 5,25 mm que presenta un diámetro que aumenta hasta alcanzar un diámetro de 1,6 mm, para terminarse con una parte regular de diámetro igual a 1,6 mm sobre una longitud de 14 mm.

15 Pruebas de los rendimientos

Protocolo de prueba y modelización

20 Muestras:

Las muestras se realizan a partir de un hilo de 200 mm de longitud, contrapegando una cinta adhesiva de 50 mm sobre sus dos caras opuestas. El esfuerzo es ejercido por una máquina de tracción por medio de las cintas adhesivas. Se aplica un esfuerzo en tracción de dirección paralela a la longitud de la muestra y de sentido opuesto sobre cada una de las caras de la muestra. La longitud total solicitada se aplica, por lo tanto, sobre toda la muestra, es decir 200 mm.

25 El ensayo se realiza a velocidad constante hasta la descohesión total de la muestra y se recupera el valor de la resistencia más alta en tensión obtenida.

30 Los parámetros siguientes se fijaron para el conjunto de los ensayos:

- longitud de la muestra: 20 cm
- longitud de encolado de las cintas adhesivas: 5 cm
- velocidad de sollicitación: 37,5 m/s

35 En cada caso, se probaron por lo menos cinco muestras.

1. Estudio de la influencia de la tensión aplicada al material intermedio cuando tiene lugar la microperforación

40 La influencia de la tensión aplicada al material intermedio cuando tiene lugar la microperforación se ha estudiado sobre el gramaje medio (210 g/m²). El resultado obtenido se puede extrapolar a todo el intervalo de los gramajes.

Para hacer variar la tensión aplicada al material intermedio, se aumenta el frenado de las bobinas colocadas aguas arriba de la máquina de microperforaciones.

45 La tensión se controla con la ayuda de un tensiómetro portátil de tipo DTBX 500-10 y 5000-20 aguas arriba de la máquina de microperforaciones constituida por un carro de agujas.

50 Los resultados obtenidos se presentan en la figura 8 y muestran que la tensión aplicada al material intermedio no tiene ninguna influencia sobre la resistencia a la delaminación obtenida. Por el contrario, la tensión aplicada tiene una influencia sobre el factor de apertura como lo muestran los resultados presentados en la tabla 1.

Tabla 1

OF (%)	Tensión (g/cm)
4	15
1	315
0	945

55 Es interesante observar que la tensión influye linealmente con el factor de apertura en el caso de una escala logarítmica de las tensiones.

Los ensayos presentados en los puntos 2 a 4 siguientes se realizaron con una tensión de 315 g/cm.

60 2. Influencia de la densidad de perforaciones

Para probar la influencia de la densidad de microperforaciones, la densidad se ha dividido por dos. Los ensayos

se realizaron para los dos gramajes 210 y 280 g/m² para un tipo de velo (1R8D06 de 6 g/m²).

5 Los resultados obtenidos con la densidad de microperforaciones dividida por dos (MP/2) en la figura 9) se comparan con los rendimientos obtenidos sin (Std en la figura 9) y con microperforaciones (plena densidad MP en la figura 9 que corresponde a 9,2 orificios/cm²) a gramaje y tipo de velo equivalente.

Los resultados se presentan en la figura 9 y se constata una clara progresión de la resistencia a la delaminación con el aumento de la densidad de perforaciones.

10 Parece por lo tanto claramente que las microperforaciones mejoran la resistencia a la delaminación y que esta mejora aumenta con la densidad de perforaciones.

3. Comparación de los rendimientos obtenidos en función del gramaje del manto unidireccional y del velo

15 El conjunto de los resultados de resistencia a la delaminación obtenidos en función del gramaje del unidireccional y del velo utilizados se presentan en la figura 10.

20 Parece que sea cual sea el caso estudiado, la utilización de un material intermedio perforado (MP) con respecto a un material intermedio sin perforaciones (Std) permite mejorar considerablemente los resultados y conduce a una mejor resistencia a la delaminación.

4. Influencia del porcentaje que representa el velo

25 El porcentaje de velo se expresa en % másico, con respecto a la masa de fibras de carbono presentes en el material intermedio.

Los resultados obtenidos presentados en la figura 11 muestran que con igual parámetro de esfuerzos pasantes, la resistencia a la delaminación crece con el aumento del porcentaje másico de velo.

5. Influencia del factor de apertura obtenido después de la operación de penetración sobre las propiedades mecánicas de los estratificados

35 Se ha demostrado que un estratificado realizado por inyección de resina epoxi RTM6 (Hexcel Corporation) de un material intermedio de acuerdo con el párrafo 1 que ha sufrido una aplicación puntual de esfuerzos pasantes combinada con una tensión de 15 g/cm y que provoca un factor de apertura del 4% daba estadísticamente un valor de compresión 0° según la norma EN2850B de aproximadamente 7% más débil que el mismo estratificado realizado a partir de un material intermedio que ha sufrido una aplicación puntual de esfuerzos pasantes combinada con una tensión de 945 g/cm y que provoca un factor de apertura del 0%. El estratificado realizado a partir de un material intermedio que no ha sufrido ningún esfuerzo pasante es aún ligeramente mejor pero no está optimizado en términos de delaminación en el depósito automatizado. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

IMA 12K - 1R8D06 2 caras - 194g/m ² -300 mm/RTM6	Compresión 0° - EN2850B (Mpa)	
	Media	Desviación estándar
Material intermedio OF 0% no microperforado	1665	100
Material intermedio OF 0% realizado a 945 cN/cm de tensión	1612	102
Material intermedio OF 4% realizado a 15 cN/cm de tensión	1514	93

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de depósito en continuo sobre una superficie de depósito (4) de un material intermedio (1, 100) constituido por una capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible, no representando la o las capas (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible constitutiva(s) del material intermedio (1, 100) más del 10% de la masa total del material intermedio (1, 100), y representando preferentemente del 0,5 al 10% de la masa total del material intermedio (1, 100) y preferentemente del 2 al 6%,
- 5 en el que
- el material intermedio (1, 100) ha sufrido, previamente a su depósito, una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes, realizada de manera que se atravesase el espesor total del material intermedio (1, 100) y que va acompañada de un calentamiento que conduce a la fusión por lo menos parcial del material termoplástico o una polimerización parcial o completa del material termoendurecible, a nivel de los puntos de aplicaciones (500) de los esfuerzos pasantes, y que provoca una penetración del material termoplástico y/o termoendurecible, y que crea unos puentes de unión en el espesor de la capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo, que se extiende preferentemente desde una cara principal a la otra de la capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo,
 - el material intermedio (1, 100) es depositado en continuo, según una trayectoria de desplazamiento determinada, con aplicación simultánea sobre el material intermedio (1, 100) de una tensión y de una presión de manera que lo aplique sobre la superficie de depósito (4), realizándose el depósito aplicando una cara (1₁, 1₂) del material intermedio (1, 100) en curso de depósito que corresponde a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible sobre la superficie de depósito (4) y/o aplicando el material intermedio (1, 100) en curso de depósito sobre la superficie de depósito (4) portadora de un material termoplástico y/o termoendurecible, y activando el material termoplástico y/o termoendurecible que se encontrará en la interfaz entre el material intermedio (1, 100) y la superficie de depósito (4), de manera que se asegure la unión entre el material intermedio (1, 100) depositado y la superficie de depósito (4).
2. Procedimiento de depósito según la reivindicación 1, caracterizado por que el material intermedio (1, 100) es depositado en continuo, según una trayectoria de desplazamiento determinada, bajo la acción de una tensión y de una presión de manera que se aplique sobre la superficie de depósito (4) una cara del material intermedio (1, 100) en curso de depósito que corresponde a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible y activar, cuando tiene lugar su depósito, dicha capa de material termoplástico y/o termoendurecible, de manera que se asegure la unión entre el material intermedio (1, 100) depositado y la superficie de depósito (4).
3. Procedimiento de constitución de un apilamiento por depósitos sucesivos de materiales intermedios constituidos por una capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible, en el que los materiales intermedios son depositados en continuo según el procedimiento de la reivindicación 1 o 2.
4. Procedimiento de constitución de un apilamiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el apilamiento comprende varias capas unidireccionales (2, 10) de fibras de refuerzo, con por lo menos dos capas unidireccionales (2, 10) de fibras de refuerzo que se extienden según unas direcciones diferentes.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, a excepción de las zonas que bordean los puntos de aplicación (500) de esfuerzos pasantes, sobre por lo menos el 50% de su espesor, la capa de fibras unidireccionales está seca, es decir no impregnada de material termoplástico y/o termoendurecible.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza aplicando una fuerza de tensión sobre el material intermedio (1, 100), preferentemente de 15 a 3000 g/cm de anchura de material intermedio (1, 100).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la fuerza de tensión sobre el material intermedio (1, 100) provoca un apriete por lo menos parcial de las fibras unidireccionales después de la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes, y es preferentemente de 300 a 2000 g/cm de anchura de material intermedio (1, 100).
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la fuerza debida a la presión aplicada al material intermedio (1, 100) es de 0,3 a 8N por cm de anchura de material intermedio (1, 100).
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se aplica al material intermedio (1, 100) una tensión de 2 a 50 g por cm de anchura de material intermedio (1, 100).
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la trayectoria de

desplazamiento se extiende paralelamente a la dirección de las fibras unidireccionales.

- 5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la activación se realiza por calentamiento y está seguida por un enfriamiento.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza por penetración de una aguja o de una serie de agujas.
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza según una densidad de puntos de aplicación (500) de 40000 a 250000 por m², y preferentemente de 90000 a 110000 por m².
- 15 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes conduce a un factor de apertura superior o igual a 0 e inferior o igual al 5%, preferentemente del 0 al 2%, y preferentemente del 0 al 1%.
- 20 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el material intermedio (1, 100) está constituido por una capa de fibras de carbono, asociada sobre cada una de sus caras a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible.
- 25 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que la capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo del material intermedio (1, 100) es un manto unidireccional de fibras de carbono, presentando dicho manto unidireccional de fibras de carbono un gramaje de 100 a 280 g/m².
- 30 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que la o las capas (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible constitutiva(s) del material intermedio (1, 100) es (son) de un material termoplástico seleccionado de entre las poliamidas, las copoliamidas, las poliamidas - bloque éter o éster, las polifalamicas, los poliésteres, los copoliésteres, los poliuretanos termoplásticos, los poliacetales, las poliolefinas de C2-C8, las polietersulfonas, las polisulfonas, las polifenileno-sulfonas, las polieteretercetonas, las polietercetonaacetonas, los poli(sulfuros de fenileno), las polieterimididas, las poliimididas termoplásticas, los polímeros de cristales líquidos, los fenoxis, los copolímeros de bloques tales como los copolímeros estireno-butadieno-metilmacrilato, los copolímeros metilmacrilato-acrilato de butil-metilmacrilato y sus mezclas.
- 35 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que la o las capas (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible constitutiva(s) del material intermedio (1, 100) es (son) unos no tejidos de fibras termoplásticas, dicho o dichos no tejido(s) constitutivo(s) del material intermedio (1, 100) tiene(n) una masa superficial comprendida en el intervalo que va de 0,2 a 20 g/m².
- 40 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que el o los no tejido(s) constitutivo(s) del material intermedio (1, 100) presenta(n) un espesor de 0,5 a 50 micrones, preferentemente de 3 a 35 micrones.
- 45 20. Material intermedio (1, 100) constituido por una capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible, no representando la o las capas (3, 20, 30) de material termoplástico y/o termoendurecible constitutiva(s) del material intermedio (1, 100) más del 10% de la masa total del material intermedio (1, 100), y representando preferentemente del 0,5 al 10% de la masa total del material intermedio (1, 100), y preferentemente del 2 al 6%, caracterizado por que ha sufrido una operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes realizada de manera que se atravesase el espesor total del material intermedio (1, 100) y estando acompañada de un calentamiento que provoca la fusión por lo menos parcial del material termoplástico o una polimerización parcial o completa del material termoendurecible, a nivel de los puntos de aplicaciones de los esfuerzos pasantes, y que provoca una penetración del material termoplástico y/o termoendurecible y que crea unos puentes en el espesor de la capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo, que se extiende preferentemente desde una cara principal a la otra de la capa unidireccional (2, 10) de fibras de refuerzo, y por que la operación de aplicación puntual de esfuerzos pasantes se realiza según una densidad de puntos de aplicación (500) de 40000 a 250000 por m², y preferentemente de 90000 a 110000 por m² y conduce a un factor de apertura del 0%.
- 50 21. Material intermedio (1, 100) según la reivindicación 20, caracterizado por que, a excepción de las zonas que bordean los puntos de aplicación (500) de esfuerzos pasantes, sobre por lo menos el 50% de su espesor, la capa de fibras unidireccionales está seca, es decir no impregnada de material termoplástico y/o termoendurecible.
- 60 22. Material intermedio (1, 100) según la reivindicación 20 o 21, caracterizado por que comprende, además, por lo menos una característica del material tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19.
- 65 23. Procedimiento de fabricación de una pieza compuesta que comprende una etapa de constitución de un apilamiento según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 19, por depósitos sucesivos de materiales intermedios, estando dichos materiales intermedios constituido cada uno por una capa de fibras de

- 5 refuerzo asociada sobre por lo menos una de sus caras a una capa (3, 20, 30) de material termoplástico o termoendurecible o de una mezcla de materiales termoplásticos o termoendurecibles, seguida por una etapa de difusión, por infusión o inyección, de una resina termoplástica o de una mezcla de dichas resinas, dentro del apilamiento, seguida por una etapa de consolidación de la pieza deseada por una etapa de polimerización/reticulación según un ciclo definido en temperatura y bajo presión, y por una etapa de enfriamiento.
24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por que las etapas de difusión, consolidación y enfriamiento se realizan en un molde abierto.
- 10 25. Procedimiento según la reivindicación 23 o 24, caracterizado por que la pieza compuesta obtenida presenta una tasa en volumen de fibras del 55 al 70% y en particular del 57 al 63%.
- 15 26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado por que los materiales intermedios son según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22.

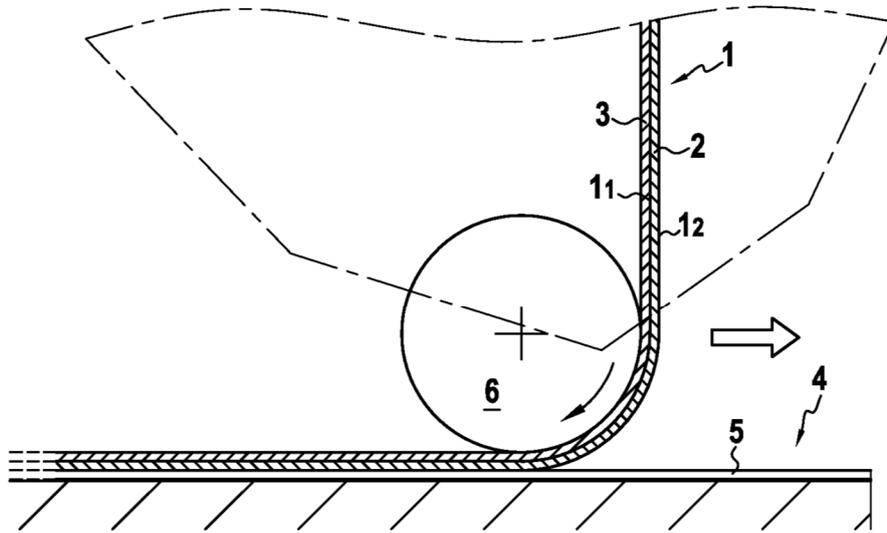


FIG. 1A

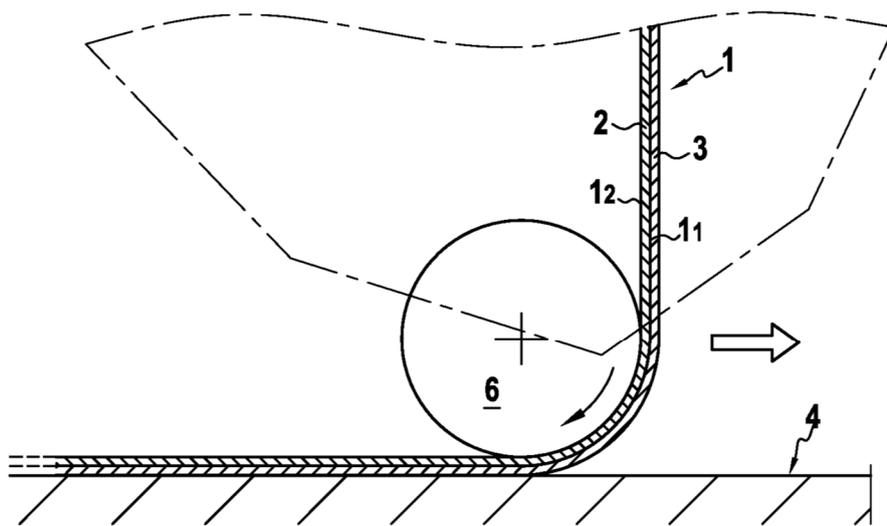


FIG. 1B

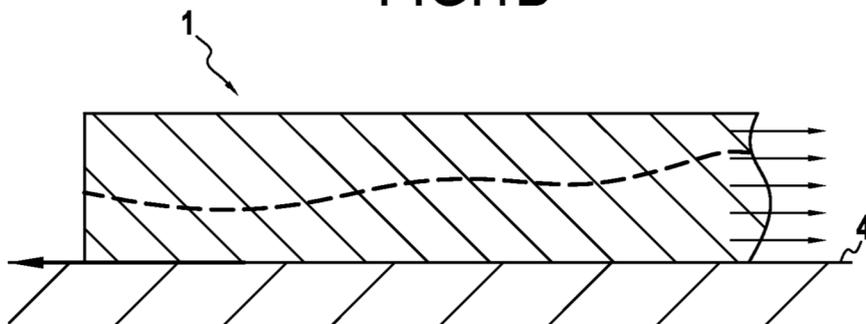


FIG. 2

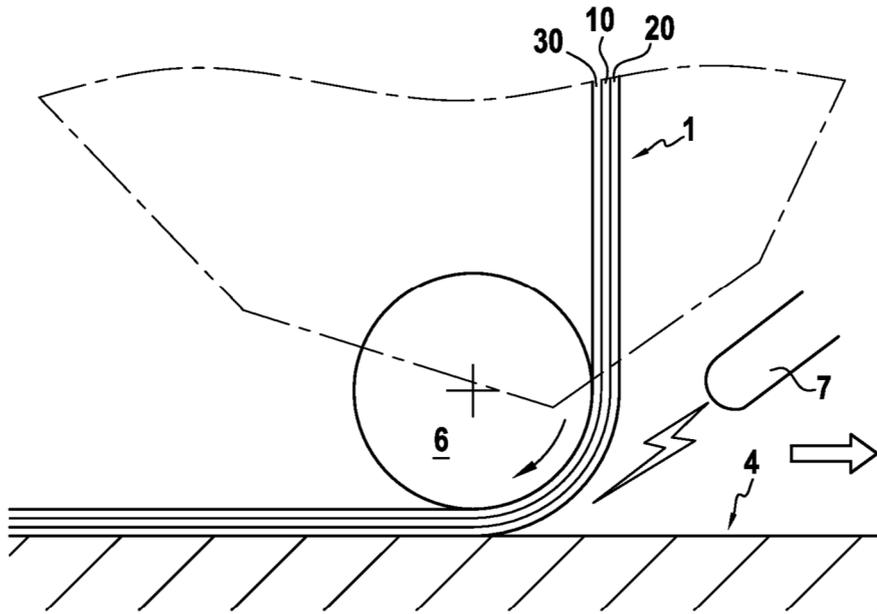


FIG. 3

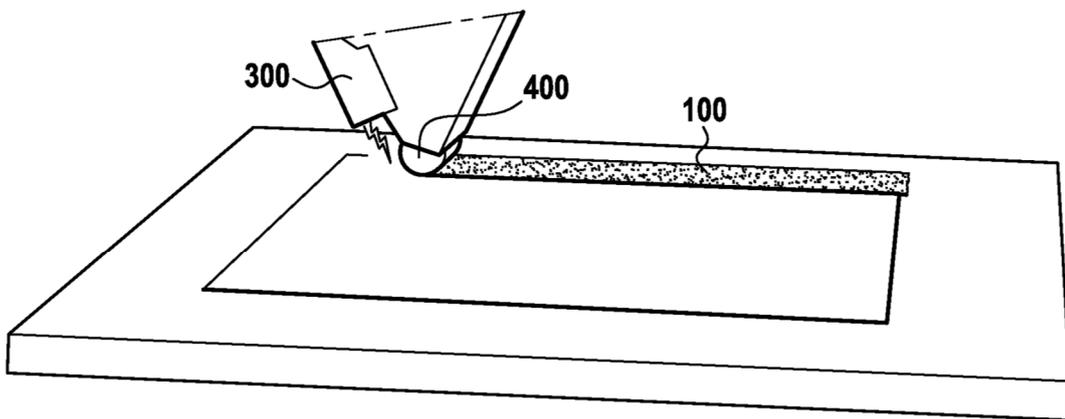


FIG. 4A

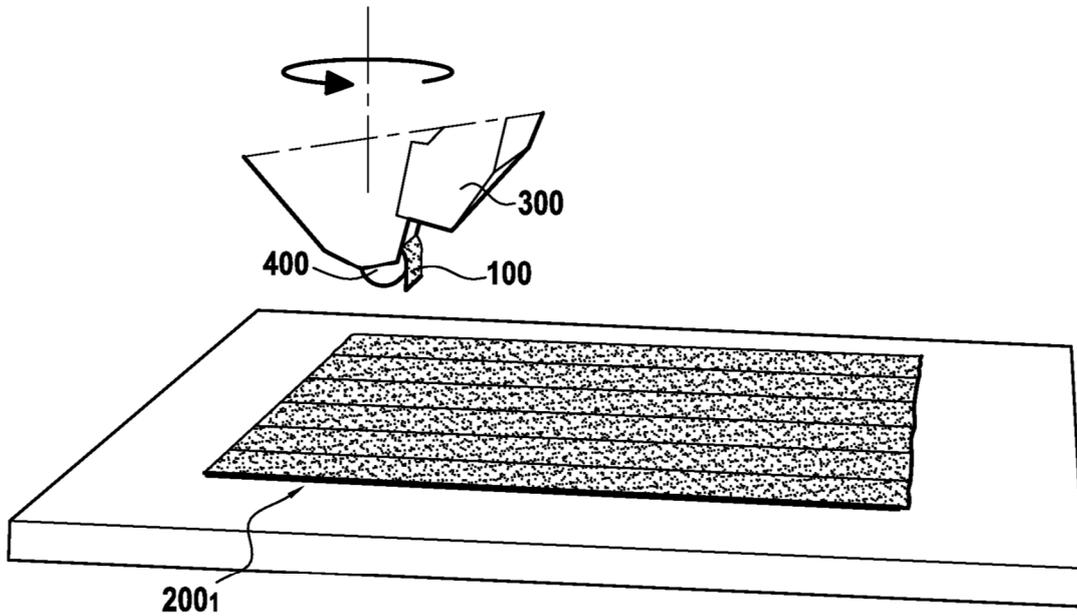


FIG. 4B

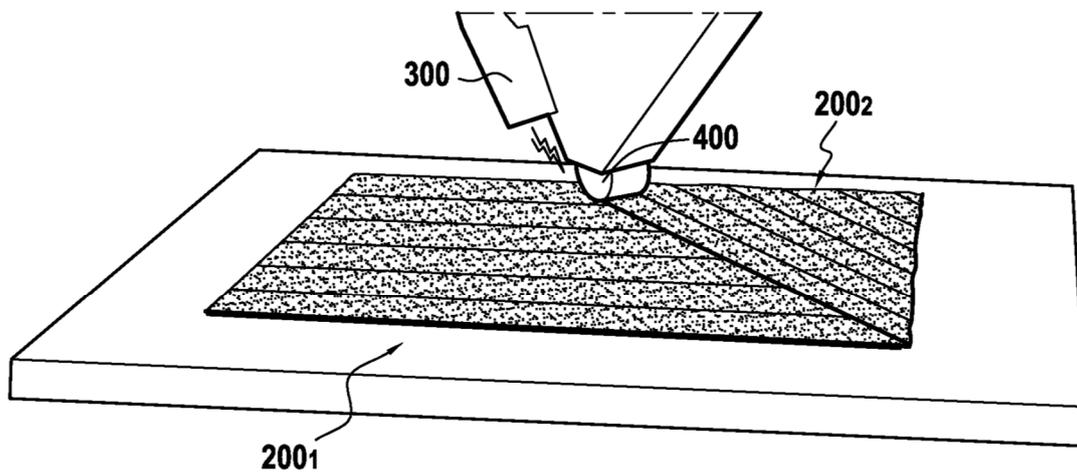


FIG. 4C

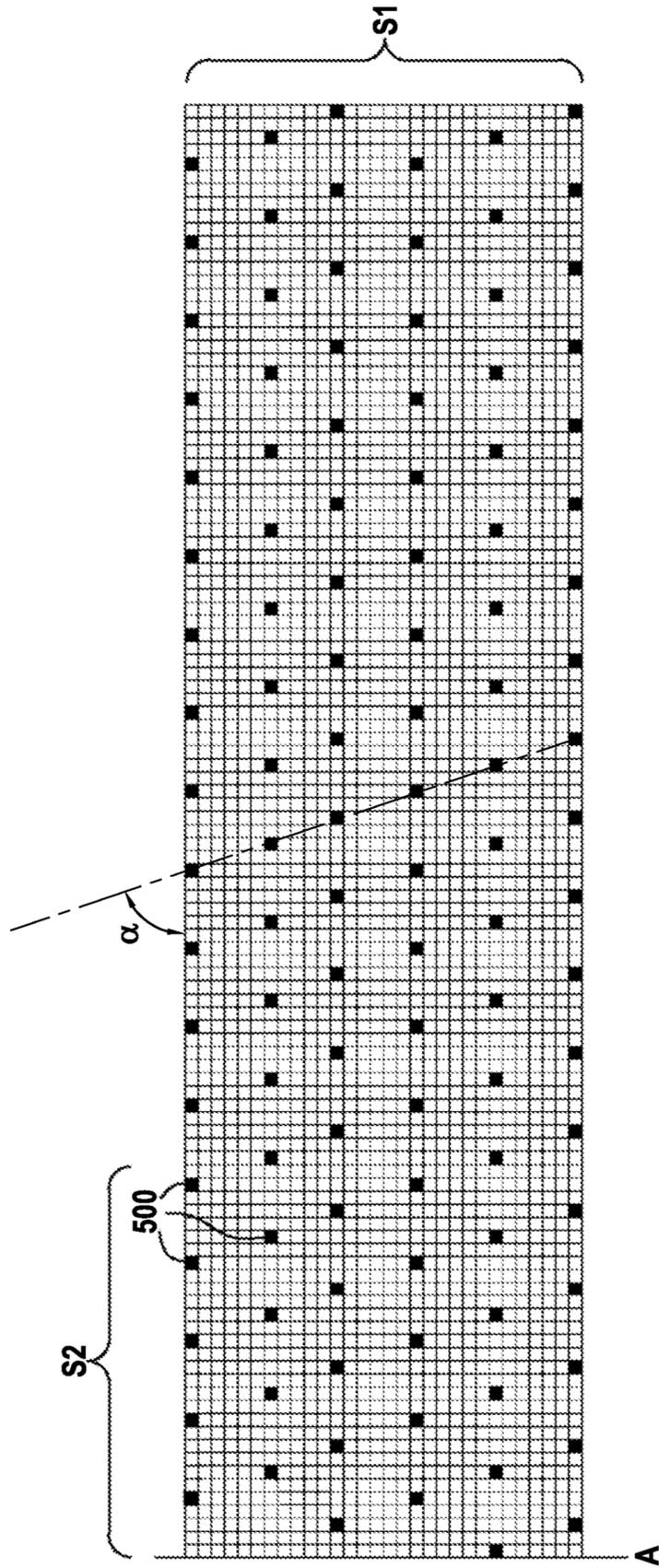


FIG.5

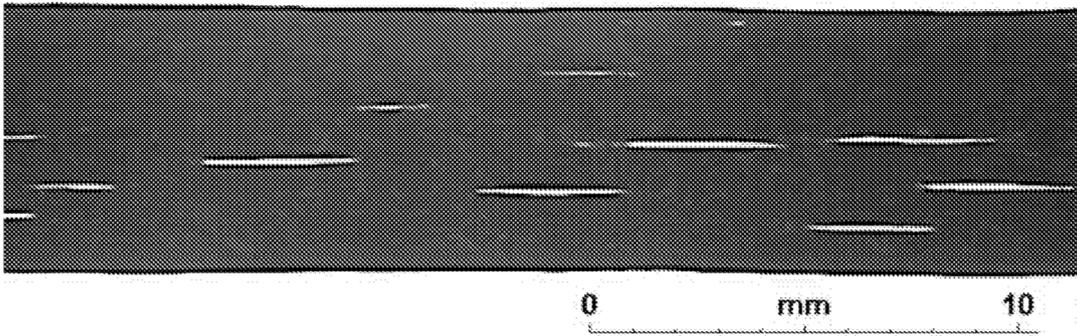


FIG.6A

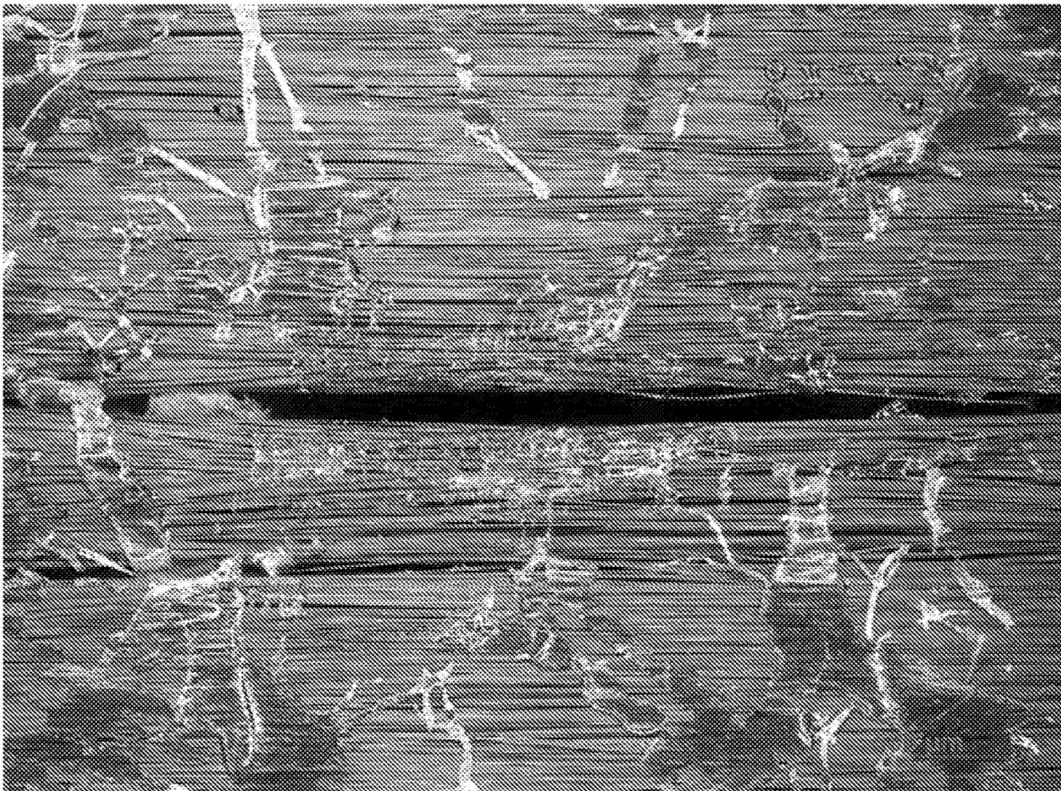


FIG.6B

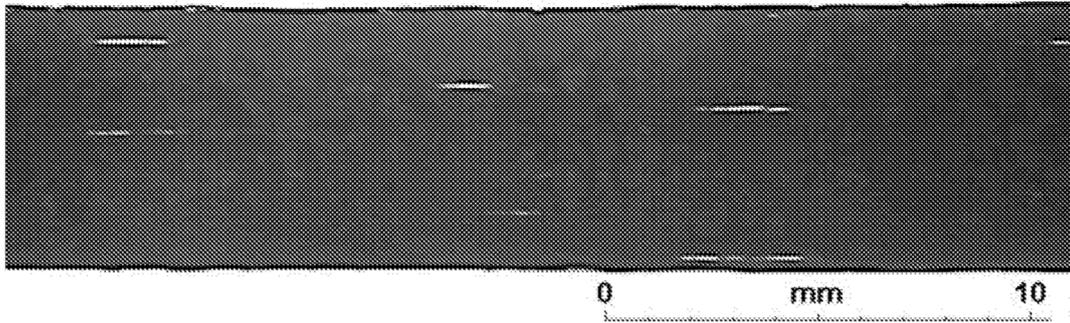


FIG.6C

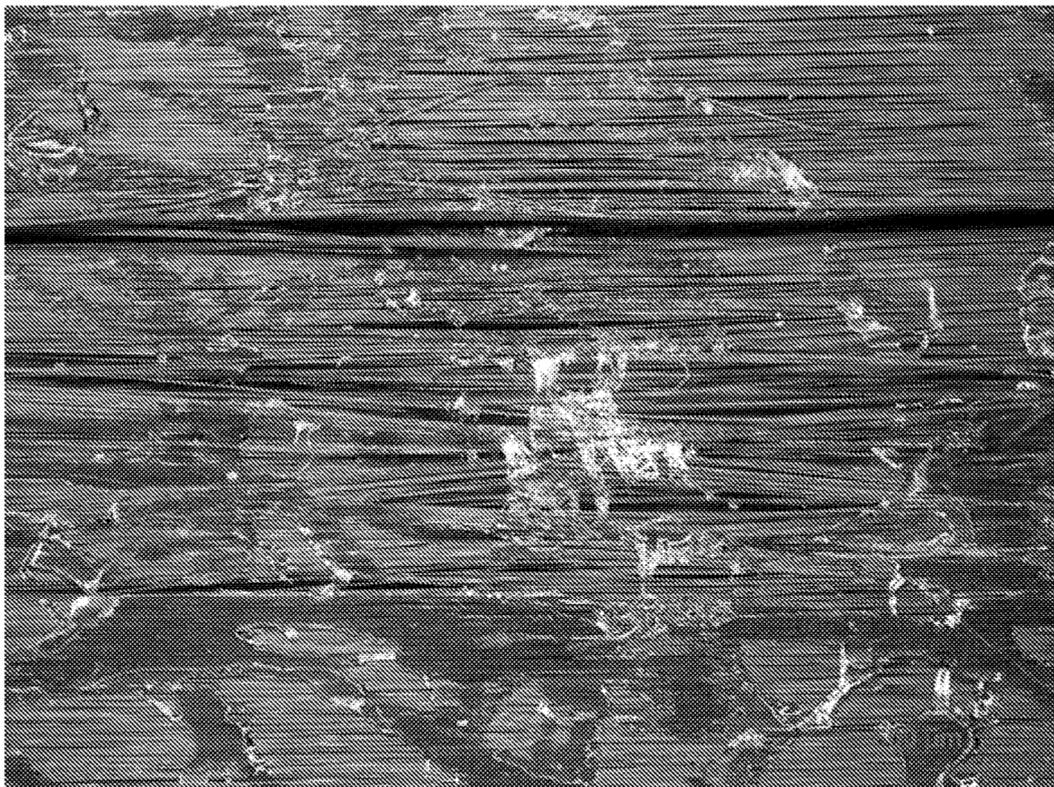


FIG.6D

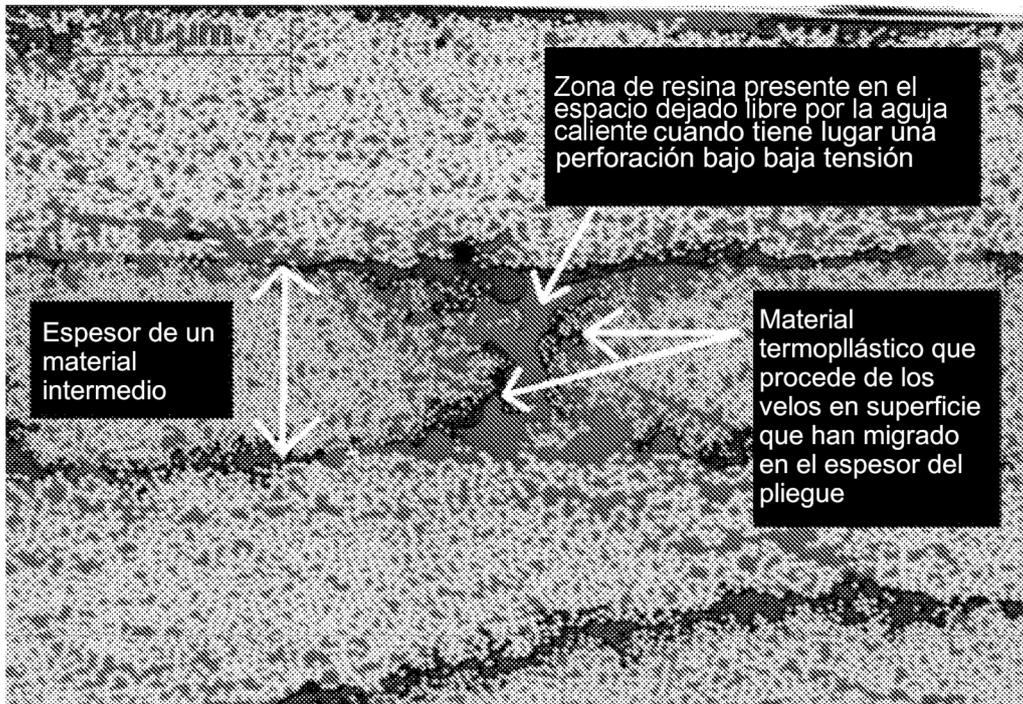


FIG.6E

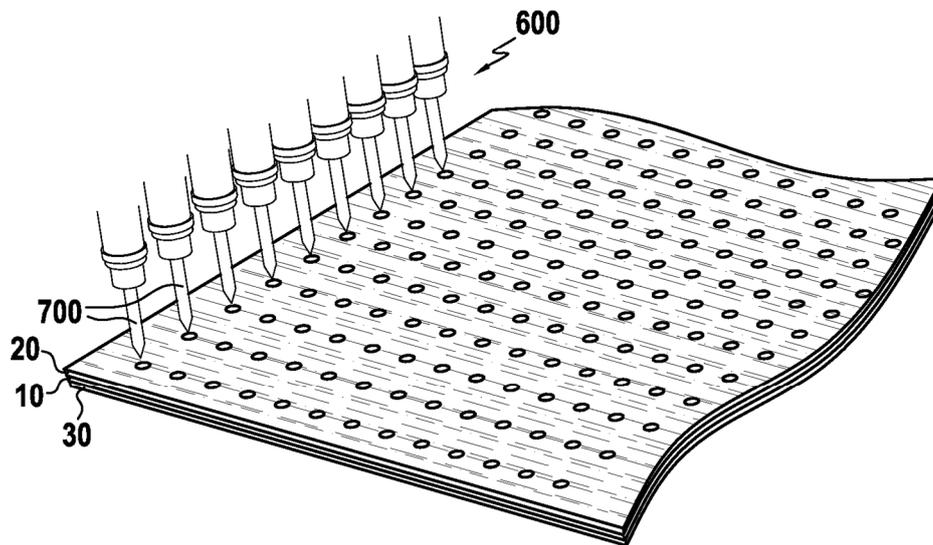


FIG.7

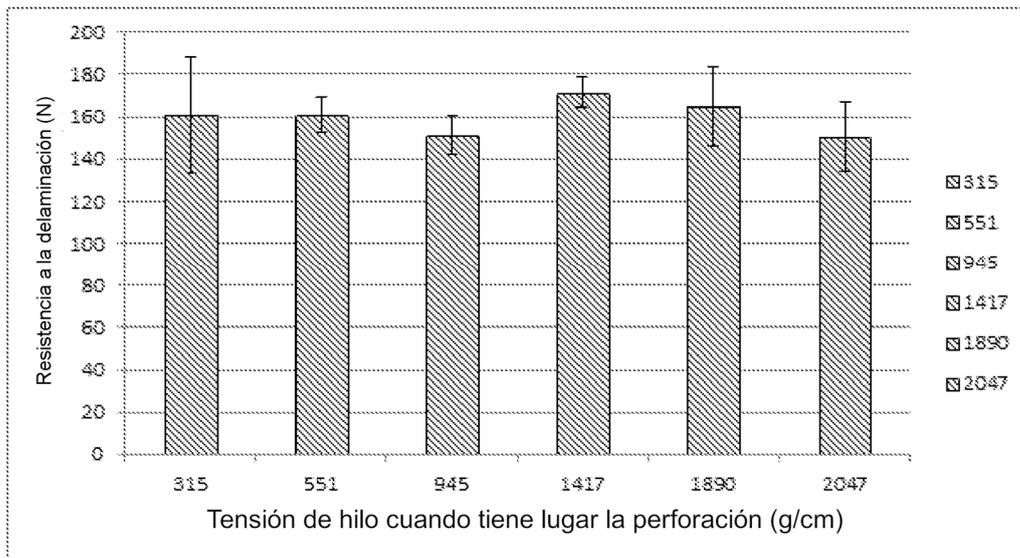


FIG.8

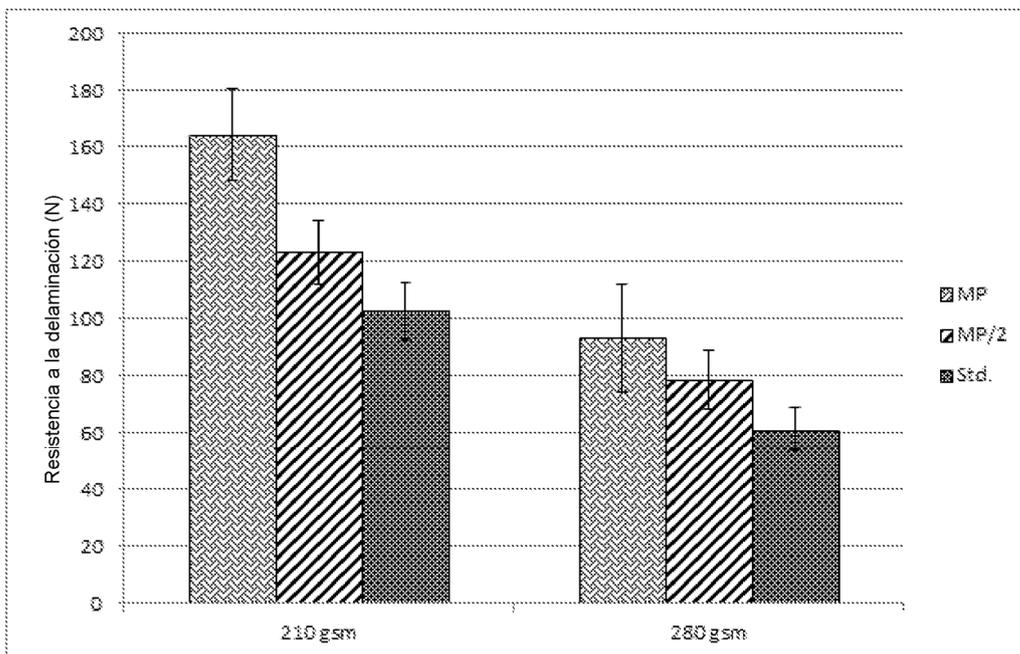


FIG.9

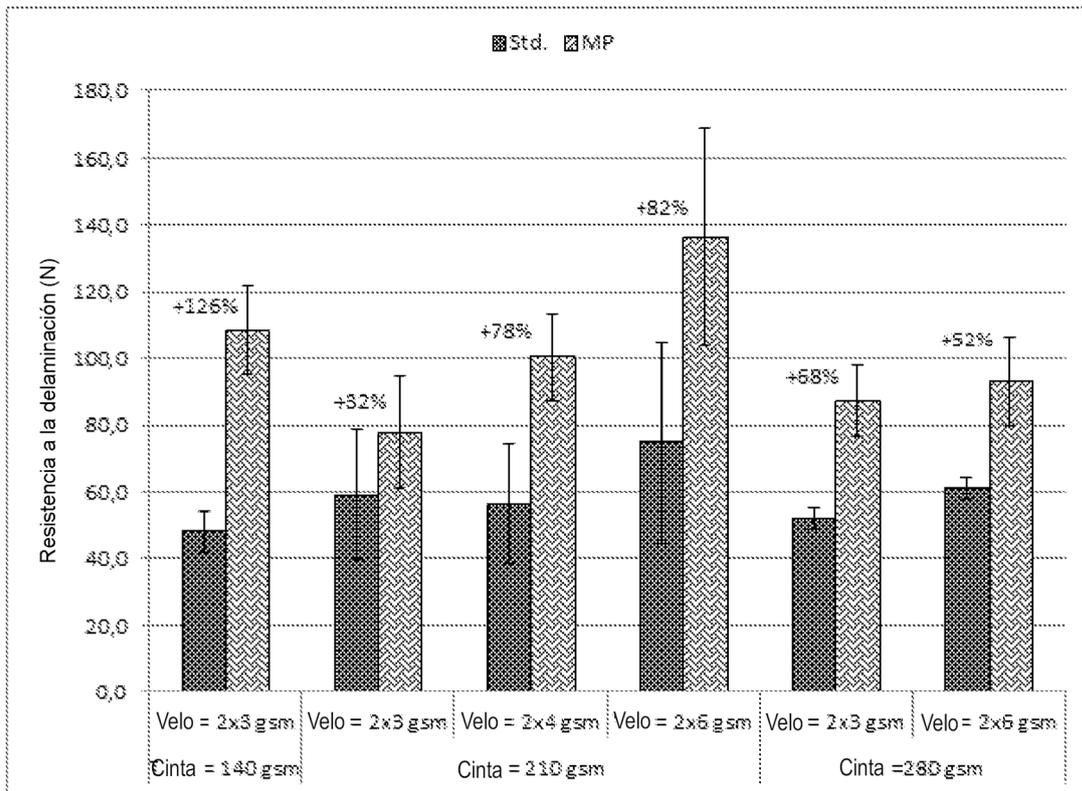


FIG.10

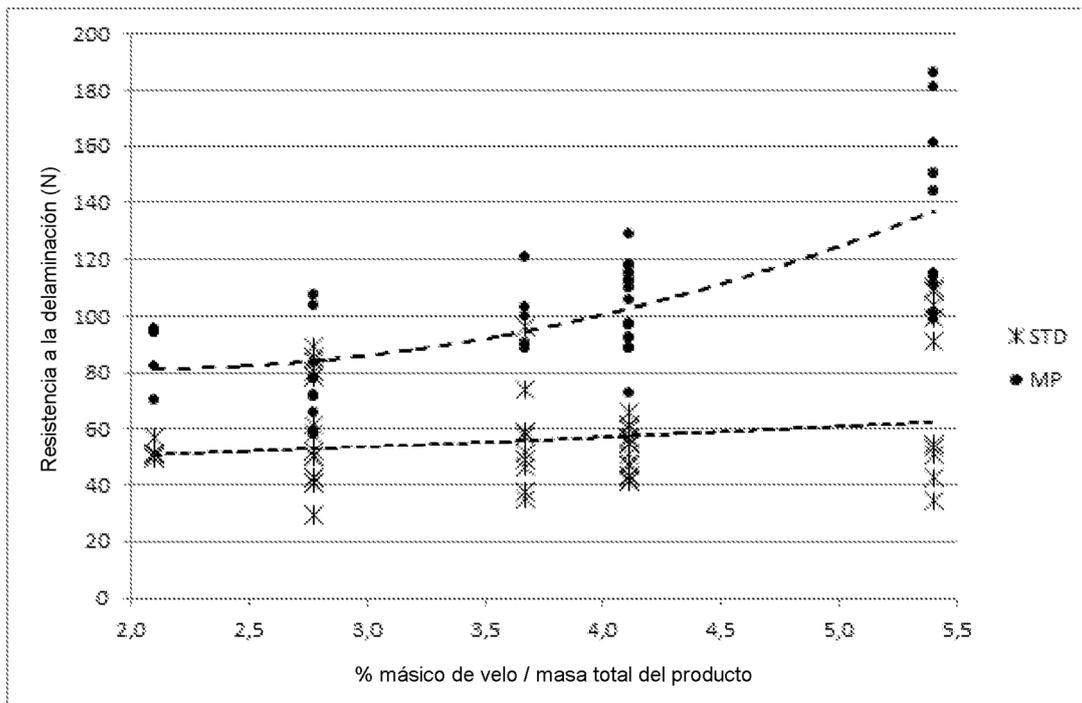


FIG.11