



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 302 980**

(51) Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

B29C 70/48 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03811953 .3**

(86) Fecha de presentación : **28.11.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1566394**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2005**

(54) Título: **Procedimientos para la producción de materiales compuestos reforzados con fibras.**

(30) Prioridad: **28.11.2002 JP 2002-346198**
29.11.2002 JP 2002-347650
05.12.2002 JP 2002-353760
13.12.2002 JP 2002-362519

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

(73) Titular/es: **mitsubishi Rayon Co., Ltd.**
6-41, Konan 1-chome
Minato-ku, Tokyo 108-8506, JP

(72) Inventor/es: **Takano, Tsuneo;**
Yanase, Akitada;
Sakai, Tadashi;
Numata, Kiharu;
Ito, Akihiro;
Taguchi, Masato;
Muramatsu, Junichi;
Goto, Kazuya y
Koga, Kazuki

(74) Agente: **Arias Sanz, Juan**

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

Procedimientos para la producción de materiales compuestos reforzados con fibras.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi, una composición de resina termoendurecible, un material preimpregnado, un material compuesto reforzado con fibras y a los procedimientos para la producción de los mismos. La resina epoxi de la presente invención es una composición de resina epoxi especialmente adecuada para uso para un material preimpregnado y que puede curarse en poco tiempo a una temperatura relativamente baja. Por tanto, usando la composición de resina epoxi puede obtenerse un material preimpregnado superior con excelentes propiedades mecánicas y que puede mantenerse durante un largo periodo de tiempo a temperatura ambiente. La composición de resina termoendurecible de la presente invención es adecuada para moldeo a alta velocidad y puede formar materiales compuestos reforzados con fibras moldeados (ocasionalmente denominados en lo sucesivo FRP en la memoria descriptiva) desarrollados con altas características mecánicas. Por consiguiente, usando la composición es posible obtener un material preimpregnado superior y producto de material compuesto reforzado con fibras. El material preimpregnado superior proporcionado por la presente invención puede usarse adecuadamente para obtener placas de materiales compuestos reforzados con fibras que se emplean como placas para carcasas para maquinaria de transporte y aparatos industriales. La presente invención también proporciona un procedimiento para producir fácilmente un FRP que sea de alta resistencia y excelente en el diseño del mismo, especialmente un procedimiento para producir en poco tiempo aplicando un procedimiento de moldeo por compresión.

La presente invención se basa en las solicitudes de patente japonesa nº Hei-14-346198, nº Hei-14-347650, nº Hei-14-353760 y nº Hei-14-362519, e incluye el contenido de las mismas.

25 **Técnica anterior**

FRP se aplica ampliamente utilizando sus características de peso ligero, alta resistencia y alta rigidez en campos que varían desde los deportes y las aplicaciones de tiempo libre, tales como cañas de pescar, cañas de palos de golf y similares, hasta aplicaciones industriales tales como automóviles, aviones y similares.

Como procedimiento para producir FRP es adecuado un procedimiento que usa un material preimpregnado como material intermedio que se obtiene impregnando resina en un relleno de refuerzo que incluye filamentos tales como fibra reforzada y similares, ya que la cantidad de fibra reforzada contenida en el material preimpregnado puede controlarse y puede diseñarse a una relación relativamente alta.

El procedimiento específico para obtener FRP a partir de material preimpregnado incluye un procedimiento que usa un autoclave como se describe en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº Hei-10-128778, un procedimiento que usa una bolsa de vacío como se describe en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº 2002-159613 y un procedimiento de moldeo por compresión como se describe en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº Hei-10-95048.

Sin embargo, cualquiera de estos procedimientos requirió un tiempo de aproximadamente 2 a 6 horas bajo una condición de aproximadamente 160°C hasta completarse el procedimiento de curado, tal como a partir de laminar el material preimpregnado, sometiendo el material preimpregnado laminado a la forma prevista para curarlo térmicamente; es decir, se requieren altas temperaturas y largos tiempos de tratamiento.

Con el fin de posibilitar la producción en serie de productos se desea un moldeo que pueda llevarse a cabo a una temperatura relativamente baja en un intervalo de aproximadamente 100 a 130°C en un tiempo corto que oscile de unos pocos minutos a varias decenas de minutos. Un procedimiento para lograr el fin incluye el uso de composiciones de resina epoxi que inician el curado de las mismas con poca energía térmica para acortar el tiempo hasta el que las composiciones de resina epoxi completan el curado de las mismas. Sin embargo, si la actividad de la reacción es demasiado alta, esto es peligroso debido a que la reacción de curado puede quedar fuera de control. Por otra parte, si se aplican agentes de curado convencionalmente usados, el aumento de la cantidad de agentes usados puede disminuir las propiedades mecánicas. Además, una composición tal de resina epoxi tiene un periodo utilizable corto de la misma e incluso puede curar en una conservación de pocos días a temperatura ambiente. Por tanto, se espera el desarrollo de una composición de resina epoxi que tenga reactividad preferida.

De los puntos a considerar de las condiciones adecuadamente requeridas para un material preimpregnado se mencionan las siguientes condiciones.

- Que sea excelente en capacidad de manipulación, tal como adhesividad favorable (grado de pegajosidad) a aproximadamente temperatura ambiente, capacidad de drapeado apropiada (flexibilidad) y similares.

- Que mantenga la capacidad de manipulación durante un largo tiempo, es decir, que logre larga duración a aproximadamente temperatura ambiente, y que un FRP moldeado sea excelente en propiedad mecánica y propiedad térmica del mismo.

ES 2 302 980 T3

Los materiales preimpregnados que impregnan la matriz de resina, tales como una composición de resina epoxi y similares, en fibras reforzadas y se usan ampliamente como un material intermedio de materiales compuestos reforzados con fibras pueden usarse en diversos campos. La calidad en la capacidad de moldeo de los mismos se requiere particularmente cuando se usan para las aplicaciones industriales descritas anteriormente.

Actualmente, los materiales preimpregnados convencionales necesitan aproximadamente 1 hora para el curado térmico, por tanto, como se menciona anteriormente, si se incluyen los tiempos para subir y bajar la temperatura, aún cuando dependa de las condiciones, el tiempo total requerido es aproximadamente de 2 ó 3 a 6 horas en un ciclo. Este es un tiempo extremadamente largo y uno de los motivos del aumento de los costes de moldeo.

Sin embargo, si se acortaran los tiempos de calentamiento requeridos podrían surgir problemas, tales como seleccionar una temperatura de moldeo extremadamente alta, debido a que se acortaría la duración del material preimpregnado a aproximadamente temperatura ambiente. Se desea el desarrollo de una composición de resina termoendurecible que proporcione excelentes propiedades para un material preimpregnado.

A continuación se describen los SMC, las propiedades de materiales preimpregnados y las placas de FRP.

Como materiales usados para FRP distintos de los materiales preimpregnados, para moldeo se usan frecuentemente materiales de moldeo tales como un compuesto de moldeo en láminas (denominado en lo sucesivo SMC) y similares. En la producción de FRP es particularmente ventajoso el empleo de un material preimpregnado que incluye una fibra reforzada sustancialmente continua estirada y dispuesta en una dirección (denominado en lo sucesivo material preimpregnado UD), un material preimpregnado tejido o similares en términos de resistencia de FRP en comparación con emplear SMC, que requiere una gran mejora como se menciona en lo sucesivo.

Sin embargo, los materiales preimpregnados actualmente usados requieren mejoras adicionales para obtener FRP más excelentes con alta eficiencia.

Como las placas de FRP tienen una excelente resistencia a la corrosión se han probado aplicaciones para placas para carcasas de maquinaria de transporte, incluyendo automóviles y diversos aparatos industriales. Por ejemplo, una placa de FRP llamada SMC se usa ampliamente en placas para carcasas tales como capós, guardabarros y similares para automóviles.

SMC (por ejemplo, véase la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº Hei-6-286008) es una suspensión similar a un material intermedio en la que una fibra reforzada de una fibra cortada de una fibra de carbono o una fibra de vidrio se mezcla con resinas de poliéster y similares. El material intermedio se somete a calentamiento y compresión a alta presión (normalmente superior a 50 kg/cm² o más) en un molde para moldear placas base para una placa para carcasa. Entonces, las placas base se pulen mediante papel de lija o una lima para hacer superficies de las mismas planas y suaves, seguido por pintura de color para formar, por ejemplo, placas para carcasas de FRP para automóviles.

Debido a que la placa para carcasa de SMC incluye fibra reforzada de fibra cortada (fibra no continua), la rigidez de la misma es menor que en el caso de la fibra continua empleada (no sólo porque la fibra reforzada sea fibra cortada, sino también porque 70 GPa de módulo elástico de vidrio es un tercio de los 210 GPa de módulo elástico del acero). Por consiguiente, el espesor de la placa para carcasa se vuelve más grueso que el de una placa para carcasa de metal, dando como resultado que el peso no es necesariamente más ligero que el de una placa para carcasa de metal; y, si pudiera ahorrarse peso, los ahorros están frecuentemente limitados a un pequeño intervalo. Además, la placa para carcasa fabricada de SMC se perfora fácilmente por impacto local, tal como golpeándose mediante objetos voladores, debido a que SMC emplea fibra no continua; siendo importante el impacto local en lo que se refiere a las características de resistencia requeridas a la placa para carcasa, además de la rigidez. Por tanto, las placas para carcasas usadas para exteriores, tales como para maquinaria de transporte, deben emplear protección para la resistencia al impacto mediante, por ejemplo, un aumento en el espesor de las mismas, caucho laminado o similares. Por tanto, una placa para carcasa fabricada de SMC no trabaja como una placa para carcasa de peso ligero capaz de sustituir una placa para carcasa de metal en términos de peso, es decir, no es una placa para carcasa respetuosa con el medioambiente para maquinaria de transporte.

El motivo más común por el que prácticamente se usan placas para carcasas fabricadas de SMC es que la placa base de las mismas antes del tratamiento de pulido obtiene una calidad superficial casi uniforme debido a la fibra cortada de la misma aleatoriamente (casi uniformemente) distribuida. Si se usa fibra continua, debido a la desigualdad o irregularidad del espesor producida por la distribución no uniforme de fibras, serpenteamiento u ondulación de fibras, reticulación de las propias fibras o similares, la desigualdad de la superficie de la placa base se hace mayor que en el caso de usar una fibra cortada. Por tanto, en este caso surgen los siguientes problemas:

1) Tarea pesada necesaria para el trabajo de pulido

2) Eliminación por pulido de fibras reforzadas continuas en la tarea de pulido, dando como resultado una reducción en las propiedades mecánicas y funcionales como placa para carcasa.

Por otra parte, se prefiere que la fibra continua pueda proporcionar FRP que tenga mayores propiedades en términos de rigidez y resistencia y ligereza en peso. Aunque las formas de fibra continua son de una gran variedad, tales como

ES 2 302 980 T3

material preimpregnado unidireccional, material textil, material textil tridimensional y similares, todavía no se ha puesto en práctica ninguna de ellas.

Alternativamente se han estudiado los miembros que incluyen fibra continua de fibra reforzada. Ejemplos de los mismos incluyen un miembro que se obtiene laminando los materiales preimpregnados, que incluyen una fibra continua unidireccional, y una resina en un molde y luego curando mediante autoclave y similares; y un miembro que se obtiene colocando una preforma, tal como material textil y similares, en un molde y luego inyectándole la resina, es decir, RTM (moldeo por transferencia de resina) y similares. Sin embargo, debido a los problemas intrínsecos de la fibra continua, es decir, desigualdad o irregularidad de espesor debido al serpenteamiento u ondulación de fibras, reticulación de las propias fibras, la calidad superficial del miembro resultante es baja, por tanto éstas todavía no se han aplicado prácticamente a placas para carcasas de maquinaria de transporte tales como automóviles y similares.

Para mejorar la calidad superficial se aplica un procedimiento de recubrimiento llamado recubrimiento de gel. El procedimiento de recubrimiento de gel (se refiere a la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar n° Hei-11-171942) es un procedimiento en el que los materiales de resina, tales como poliésteres y similares que pueden usarse en la superficie de una placa para carcasa, recubren previamente la cara interior de un molde para formar una capa de recubrimiento, seguido por disponer un material base de fibra reforzada en el recubrimiento y luego cerrar el molde; después de esto, las resinas se inyectan para curarse, seguido por desmoldeo para transferir el recubrimiento sobre una superficie de la placa para carcasa de FRP. Este procedimiento es industrialmente ventajoso debido a la eliminación del trabajo de pulido superficial o pintura. Sin embargo, si se cura térmicamente, se produce deformación, tal como alabeo de la pieza de moldeo completa, debido a la diferencia en los coeficientes de expansión lineal entre el FRP y la capa de recubrimiento de gel. Por tanto, este procedimiento no es adecuado para una placa para carcasa que requiere precisión y tampoco es adecuado para una placa para carcasa debido al desarrollo de grietas o arrugas sobre la capa de recubrimiento de gel.

Además, debido a que la superficie de FRP que incluye fibra continua como fibra reforzada tiene desigualdades, un espesor de la capa de recubrimiento de gel es de al menos 200 micrómetros, que es más grueso que la película de pintura cuando se pinta. Esto da lugar no sólo a un aumento de peso, sino también a la presencia de inconvenientes tales como agrietamiento o exfoliación de la capa de recubrimiento de gel cuando la placa para carcasa se distorsiona por fuerzas externas; por tanto, no es adecuado para una placa para carcasa.

Las grietas o exfoliación de la capa de recubrimiento de gel, en el caso de que el FRP de la capa de recubrimiento de gel se use en exteriores, puede anular las ventajas de FRP, tales como ligereza en el peso y durabilidad, debido a la penetración de agua dentro de FRP, tal como agua de lluvia y similares. Además, el recubrimiento de gel está limitado en la selección de color en comparación con la pintura y es imposible expresar el aspecto con una impresión metálica o conforme a la moda. Esto produce problemas porque el recubrimiento de gel no puede aplicarse a una placa para carcasa que requiera igualar el color de la misma con el de otros miembros, tal como una placa para carcasa para automóviles, debido a la reducción del valor completo del producto producido por la desigualdad de color. Puede haber una posibilidad para proporcionar pintura sobre la capa de recubrimiento de gel, este caso produce otra penalización tal como más aumentos en el peso y/o coste.

Se ha estudiado otro intento por mejorar la calidad superficial ajustando un factor de cobertura de un material textil de fibra de carbono usado como fibra reforzada (se refiere a la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar n° 2001-322179).

Sin embargo, es difícil mantener el factor de cobertura en un intervalo preferido debido a que la fibra de carbono tejida pasa a través de diversos procedimientos después de tejerse, tales como procesamiento para dar un material intermedio, procedimiento de cortado, laminado y preformado, y moldeo para dar FRP. Aunque el factor de cobertura puede mantenerse en un intervalo preferido limitando el movimiento de una fibra de carbono con carga, produce una desventaja debido a la extrema dificultad de obtener un FRP que tenga una forma de la cara curvada debido a que la fibra de carbono está limitada.

Como se describe anteriormente, debido a los escasos ejemplos en los que los materiales preimpregnados, es decir, placas de FRP que aplican fibra continua como una fibra reforzada, se usan prácticamente particularmente para placas para carcasas, la indicación estructural y cuantitativa de la calidad superficial no se han establecido todavía para el FRP que se considera para aplicación práctica.

El coeficiente de expansión lineal de FRP en la dirección del espesor del mismo es mayor que el del metal. Si la suavidad superficial es mala, el agua de lluvia se retiene debido a la deformación producida por el cambio de temperatura y se produce un efecto de lupa para la luz, tal como ultravioleta, luego se desarrolla degradación irregular en la pintura, dando como resultado un patrón de machas sobre FRP.

Se ha encontrado que la calidad superficial de placas para carcasas, además del valor del producto o durabilidad a largo plazo como se describe anteriormente, se traduce en un efecto significativo en la resistencia a fluidos como aire y agua. Por tanto, se requiere la necesidad de mejora de la calidad superficial con el fin de ahorrar energía para no sólo automóviles, sino también en toda la maquinaria de transporte en movimiento tal como vagones de tranvía, aviones pequeños, barcos, embarcaciones y similares. En general, cuando una placa para carcasa se fabrica de FRP para ahorrar peso, debido a que el módulo elástico de FRP es más pequeño que el del metal, la placa para carcasa se

deforma frente a la resistencia al aire generada durante el movimiento a alta velocidad de la maquinaria de transporte y la resistencia al fluido cambia considerablemente. Desde este punto de vista, para la superficie de placas de FRP debería establecerse un criterio independiente, que es diferente del criterio del metal.

- 5 Volviendo de nuevo, para el uso práctico de una placa de FRP que aplica fibra continua se desea urgentemente el establecimiento de tecnologías totales adecuadas para placas de FRP tales como indicación estructural, de material y cuantitativa de la calidad superficial.

A continuación se describe el procedimiento de producción.

10

La técnica conocida para obtener FRP a partir de material de moldeo, como se describe anteriormente, es un procedimiento que usa autoclave, un procedimiento que usa una bolsa de vacío, un procedimiento de moldeo por compresión y similares. De estos se prefiere el procedimiento de moldeo por compresión para la producción en serie de FRP que tenga buen aspecto y alta resistencia debido al tiempo de moldeo del mismo, siendo relativamente corto en comparación con el de un procedimiento que usa autoclave y un procedimiento que usa una bolsa de vacío. Este procedimiento también tiene la ventaja de que puede producirse fácilmente un FRP de forma compleja debido al fácil mecanizado del molde.

15

Sin embargo, cuando se produce FRP mediante un procedimiento de moldeo por compresión que emplea un material de moldeo que incluye fibra reforzada continua como relleno de refuerzo, una resina menos viscosa fluye turbulentamente en y sobre FRP mediante la presión aplicada. El flujo turbulento perturba el alineamiento de la fibra reforzada, dando lugar al denominado relleno curvado. El relleno curvado sobre una superficie deteriora el diseño y el relleno curvado en el interior produce alteración de la fibra reforzada en la parte, dando lugar a una disminución en la propiedad mecánica de FRP. Por este motivo, la producción de FRP por el procedimiento de moldeo por compresión se ha limitado a un FRP que usa SMC como se describe en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar n° Hei-10-95048.

25

Descripción de la invención

30

Los inventores de la presente invención, después de una investigación minuciosa, han llegado a una conclusión para proporcionar cuatro realizaciones que logran los objetos descritos a continuación.

35

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxi que completa el curado en poco tiempo incluso a baja temperatura y asegura un periodo utilizable suficiente bajo conservación a temperatura ambiente en comparación con composiciones convencionales de resina epoxi; y proporcionar, aplicando un material preimpregnado obtenido usando la resina, un material compuesto reforzado con fibras que presenta excelentes propiedades mecánicas. Este objeto se ha logrado mediante la siguiente primera invención.

40

Una primera realización de la presente invención es una composición de resina epoxi que incluye componente A, componente B, componente C y componente D, en la que cada uno de los contenidos de un átomo de azufre y de componente C en dicha composición de resina epoxi es respectivamente del 0,2 al 7% en masa y del 1 al 15% en masa.

45

El componente A: una resina epoxi

el componente B: un compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo (componente B-1) y/o un producto de reacción de la resina epoxi y el compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo (componente B-2)

50

el componente C: un compuesto de urea

el componente D: diciandiamida

55

De la composición de resina epoxi descrita anteriormente preferentemente se usa la composición de resina epoxi en la que el tiempo de gelificación a 130°C es igual o inferior a 200 segundos.

60

Los inventores proporcionan, con respecto a la primera realización, una composición de resina epoxi que incluye el componente B-2 que es un producto de reacción de la resina epoxi y un compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo, un componente C y un componente D, en la que cada uno de los contenidos de un átomo de azufre y componente C en dicha composición de resina epoxi es respectivamente del 0,2 al 7% en masa y del 1 al 15% en masa.

65

El componente B-2: un producto de reacción de la resina epoxi y un compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo

el componente C: un compuesto de urea; y

el componente D: diciandiamida

ES 2 302 980 T3

Los inventores proporcionan, con respecto a la primera realización, un procedimiento para producir una composición de resina epoxi que comprende mezclar 100 partes en masa de un componente A y de 0,2 a 7 partes en masa del componente B-1 para obtener una composición de resina, seguido por mezclar adicionalmente el componente C y el componente D para obtener la composición de resina epoxi, en la que un contenido del componente C en la composición de resina epoxi es del 1 al 15% en masa.

El componente A: una resina epoxi;

el componente B-1: un compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo;

el componente C: un compuesto de urea; y

el componente D: una diciandiamida

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoendurecible adecuada para un material preimpregnado que tiene una característica de capacidad de formación a alta velocidad requerida en aplicaciones industriales, además de las propiedades mostradas por materiales preimpregnados convencionales, tales como capacidad de manipulación a temperatura ambiente, excelente larga duración a temperatura ambiente y capacidad para retener propiedades favorables después de moldearse. Además, proporcionar un material preimpregnado impregnado con la composición de resina termoendurecible y proporcionar un procedimiento para producir un FRP que es excelente en resistencia mecánica y propiedades térmicas y de alta velocidad empleando el material preimpregnado.

Este objeto se ha logrado por la siguiente segunda realización.

La segunda realización de la presente invención es una composición de resina termoendurecible en la que una viscosidad de la misma es de 5×10^1 a 1×10^4 Pa·s a 50°C y alcanza 1×10^6 Pa·s dentro de 1000 segundos bajo una atmósfera de 120°C, y el aumento en la viscosidad a 50°C después de dejarse reposar durante 3 semanas a 30°C es igual o inferior a 2 veces.

Además, otro objeto de la presente invención es una placa de FRP que aplica fibra continua, particularmente para resolver problemas generales como placas para carcasas en términos de estructura, material y superficie; para proporcionar no sólo una placa de FRP que es ligera en peso, de alta rigidez y alta resistencia de manera que sea adecuada para maquinaria de transporte, sino también una placa de FRP que tiene una estructura, material y superficie para una placa para carcasa fabricada de FRP que tiene calidad superficial duradera durante largo uso y es respetuosa con el medioambiente. Este objeto se ha logrado por la siguiente tercera realización de la presente invención.

La tercera realización de la presente invención es (1) un material preimpregnado que proporciona una placa de material compuesto reforzado con fibras (FRP) que tiene una rugosidad promedio (Ra) media de una superficie de la misma igual o inferior a $0,5 \mu\text{m}$, y la placa se obtiene mediante termocurado bajo una presión de moldeo igual o superior a 10 kg/cm^2 y un tiempo de moldeo dentro de 15 minutos, y (2) una placa de FRP en la que la placa se obtiene mediante termocurado bajo una presión de moldeo igual o superior a 10 kg/cm^2 y un tiempo de moldeo dentro de 15 minutos, y una rugosidad promedio (Ra) media de una superficie de la placa es igual o inferior a $0,5 \mu\text{m}$.

Uno de los objetos adicionales de la presente invención es producir un FRP por el procedimiento de moldeo por compresión en poco tiempo, que tenga alta resistencia, excelente diseño y una fibra reforzada sustancialmente continua como relleno de refuerzo. Este objeto se ha logrado mediante la realización del siguiente modo.

La cuarta realización de la presente invención es un procedimiento para producir una pieza de moldeo de material compuesto reforzado con fibras que comprende:

ajustar preliminarmente una temperatura de un molde para que sea igual o superior a la temperatura de curado de una resina termoendurecible;

poner un material de moldeo que tiene un área superficial lateral S_1 , y está impregnado con la resina termoendurecible en una fibra reforzada sustancialmente continua, en el molde ajustado a la temperatura que tiene un área superficial lateral S_2 ;

cerrar el molde tras el anterior procedimiento y entonces llenar todo el interior del molde con un material de moldeo; y

someter a moldeo por compresión de modo que S_1/S_2 sea de 0,8 a 1.

Breve descripción de los dibujos

La fig. 1A es una vista en sección de un material de moldeo situado en un molde antes de cerrar el molde;

la fig. 1B es una vista en sección que representa un estado de un molde cerrado;

la fig. 2 es una vista en sección que representa una estructura de bordes de participación en la que un molde superior y un molde inferior (un molde macho y un molde hembra) se ponen en contacto cuando el molde se cierra, que se aplica preferentemente a un molde empleado en la cuarta realización de la presente invención;

- 5 la fig. 3 es una vista en sección que representa orificios que pueden abrirse y cerrarse dispuestos en un molde que se aplica preferentemente al molde empleado en la cuarta realización de la presente invención; es posible usar los orificios para desmoldar el FRP del molde insuflando aire a su través.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

10

A continuación se describe en detalle de la primera a la cuarta realización.

La primera realización

- 15 La primera realización se describe a continuación y cada componente, aditivos, procedimiento de producción, material preimpregnado obtenido con una resina epoxi y otros se describen en detalle.

Mediante esta realización puede proporcionarse una composición de resina epoxi que puede curarse incluso en poco tiempo a baja temperatura y asegurar un periodo utilizable suficiente bajo conservación a temperatura ambiente en comparación con composiciones convencionales de resina epoxi. Aplicando un material preimpregnado obtenido usando la resina puede obtenerse un material compuesto reforzado con fibras que presenta excelentes propiedades mecánicas.

Componente A

25

El componente A en la primera realización es una resina epoxi. Ejemplos de la misma, como resinas epoxi bifuncionales, incluyen una resina epoxi de tipo bisfenol A, una resina epoxi de tipo bisfenol F, una resina epoxi de tipo bifenilo, una resina epoxi de tipo dicitropentadieno o resinas epoxi modificadas de las mismas. Resinas epoxi polifuncionales que son iguales a o superiores a las trifuncionales incluyen, por ejemplo, una resina epoxi de tipo fenol novolaca, una resina epoxi de tipo cresol; resinas epoxi de tipo glicidilamina tales como un tetraglicidildiaminodifenilmetano, un triglicidilaminofenol y una tetraglicidildiamina, resinas epoxi de tipo glicidiléter tales como tetrakis (glicidiloxifenil)etano y un tris(glicidiloximetano); y resinas epoxi modificadas de las mismas; resinas epoxi bromadas que se formulan bromando las resinas epoxi anteriormente mencionadas; pero no se limitan a éstas. Además, como componente A puede usarse al menos un tipo de estas resinas epoxi en combinación de las mismas.

35

De estas se usan particularmente preferentemente una resina epoxi de tipo bisfenol A, una resina epoxi de tipo bisfenol F, una resina epoxi de tipo bisfenol S, una resina epoxi de tipo fenol novolaca y una resina epoxi de tipo cresol novolaca. La aplicación de estas resinas epoxi consigue elevada resistencia mecánica de piezas de moldeo acabadas en comparación con el caso de usar resinas epoxi más rígidas, por ejemplo, tales como una resina epoxi que tiene una estructura de naftaleno en la molécula de la misma. Esto es porque, como la resina epoxi se vuelve más rígida, produce tensión debido al aumento en la densidad de reticulación cuando se cura en poco tiempo. La aplicación de resinas epoxi descritas anteriormente tiene poca posibilidad de producir tales problemas.

Por otra parte, hay resinas epoxi que tienen un átomo de azufre en la molécula de la misma, tales como una resina epoxi de tipo bisfenol S y resinas epoxi que tienen una estructura tio; éstas pueden usarse para la presente invención. Sin embargo, para usarlas eficazmente en la presente invención, debe determinarse el contenido de un átomo de azufre en una composición de resina epoxi. Como procedimiento para predetermined el contenido de un átomo de azufre en una resina epoxi puede usarse un procedimiento de absorción atómica y similares.

50 Componente B

Un componente B de la primera realización es un compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo (componente B-1) y/o un producto de reacción de la resina epoxi y el compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo (componente B-2).

55

El componente B-1 no está limitado siempre que el compuesto de amina tenga al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo; se usan preferentemente, por ejemplo, una 4,4'-diaminodifenilsulfona, una 3,3'-diaminodifenilsulfona, un 4,4'-diaminodifenilsulfuro, una bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)sulfona, una bis(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, un 4'-4'-diaminodifenilsulfuro, una o-trianosulfona y derivados de los mismos.

60

Por otra parte, el componente B-2 es un producto de reacción de la resina epoxi y el compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo, como se menciona anteriormente. De la composición de resina epoxi de la realización, una mezcla que contiene el componente B-2 puede obtenerse mezclando y luego haciendo reaccionar el componente A y el componente B-1. El componente B-2 no requiere el aislamiento del componente B-1 de la mezcla para usarse.

65

Además, en un procedimiento de la realización para producir la composición de resina epoxi, una parte o parte completa de la mezcla del componente A y el componente B-1 puede transformarse en el componente B-2.

ES 2 302 980 T3

En este caso, ninguno o ambos del componente A y el componente B-1 pueden consumirse completamente para transformarse en el componente B-2.

5 En la realización puede usarse cualquiera del componente B-1 y el componente B-2; la aplicación del componente B-2 o una mezcla del componente B-1 y el componente B-2 mejora la estabilidad durante el almacenamiento.

Componente C

10 El componente C de la realización es un compuesto de urea.

El componente C no está particularmente limitado, pero preferentemente se usan compuestos de urea tales como una diclorodimetilurea y una fenildimetilurea. De éstas se usa de manera particularmente adecuada un componente C que no tiene halógeno en la molécula del mismo debido a la alta reactividad y baja toxicidad del mismo.

15 El compuesto de urea de la presente invención incluye además diamidas de ácido carbónico y amidas de ácido carbámico. En general, éstas puede obtenerse sometiendo aminas tales como amoníaco y similares a una reacción con un fosgeno, un éstercloroformiato, un cloruro de carbamoilo, un éstercarbonato, un isocianato, un ácido ciánico y similares.

20 Además, al igual que un ureido (acilurea), que es una urea que se ha hecho reaccionar con un cloruro de ácido, y una alquilurea (ureína), que es urea que sustituye un hidrógeno de la misma con un grupo hidrocarburo, un compuesto generalmente llamado urea está incluido en el compuesto de urea de la realización.

25 El compuesto de urea de la realización incluye un aducto de urea.

El aducto de urea representa, como un ejemplo para explicación, una urea que contiene un hidrocarburo en una estructura cristalina de la misma que se obtiene, por ejemplo, mezclando una disolución saturada de urea acuosa con un hidrocarburo o mezclando adicionalmente con un alcohol inferior tal como una disolución saturada de metanol.

30 El contenido del componente C en la composición de resina epoxi requiere del 1 al 15% en masa. Es preferentemente igual o superior al 3% en masa e igual o inferior al 12% en masa. Si es inferior al 1% en masa, frecuentemente la reacción de curado no se completará suficientemente; si es superior al 15% en masa puede ser imposible una conservación a largo plazo a aproximadamente temperatura ambiente debido a que se acorta el periodo utilizable.

35 Si se usa una sustancia sólida como componente (C), un diámetro promedio de partícula del mismo es preferentemente igual o inferior a 150 μm , más preferentemente igual o inferior a 50 μm . Si el diámetro promedio de partícula es superior a 150 μm , la velocidad de dispersión se reduce; la reducción hace que disminuya una velocidad de reacción de curado, dando como resultado un curado en poco tiempo, pudiendo ser imposible de lograr el efecto más importante de la presente invención.

40

Componente D

45 El componente D en la primera realización es una diciandiamida. La diciandiamida funciona como un agente de curado de la resina epoxi y permite lograr el curado a una temperatura relativamente baja mediante el uso combinado de otros componentes de la realización.

50 En la realización, un contenido del componente D en la composición de resina epoxi es preferentemente del 0,1 al 10% en masa. Un diámetro promedio de partícula del componente D es preferentemente igual o inferior a 150 μm , particularmente igual o inferior a 50 μm , con el fin de tener dispersabilidad favorable, dando como resultado un aumento de la velocidad de reacción.

Otros aditivos

55 La composición de resina epoxi de la primera realización puede añadirse con una cantidad apropiada de partículas finas inorgánicas tales como una sílice en polvo fino; pigmentos; elastómeros; ignifugantes tales como hidróxido de aluminio, bromuros y compuestos de fósforo; agentes antiespumantes; resinas termoplásticas solubles en resina epoxi tales como una resina de polivinilacetato y una resina fenoxi con el fin de mejorar la capacidad de manipulación y flexibilidad; derivados de imidazol, sales de complejos metálicos, compuestos de amina terciaria que actúan como un catalizador para la reacción de curado, o similares.

60

Relación del contenido de átomo de azufre en la composición de resina epoxi

65 La composición de resina epoxi de la primera realización debería ser de forma que un contenido del átomo de azufre en la composición de resina epoxi fuera del 0,2 al 7% en masa. Si es inferior al 0,2% en masa, se dificulta la finalización del curado en poco tiempo a baja temperatura; si es superior al 7% en masa puede disminuirse el periodo utilizable.

ES 2 302 980 T3

Tiempo de gelificación

La composición de resina epoxi de la primera realización es preferentemente esa a la que el tiempo de gelificación de la misma a 130°C es igual o inferior a 200 segundos. El tiempo de gelificación de la realización es un tiempo hasta que se acaba la gelificación cuando una composición de resina epoxi sin curar se somete a una temperatura predeterminada. En este documento, la gelificación significa un estado en el que la composición de resina epoxi forma una estructura de red tridimensional en moléculas de la misma, dando como resultado una pérdida de fluidez de la misma.

La composición de resina epoxi que tiene el tiempo de gelificación a 130°C igual o inferior a 200 segundos puede realizar el curado en un tiempo especialmente corto.

Procedimiento para producir la composición de resina epoxi

Un procedimiento para producir la composición de resina epoxi de la realización puede ser, por ejemplo, añadir cantidades apropiadas del componente A, el componente B-1, el componente C, el componente D y otros aditivos mencionados anteriormente, y mezclarlos. En este procedimiento, como se menciona anteriormente, no hay problema de que una parte o parte completa del componente A y el componente B-1 reaccionen para transformar el componente B-2.

Alternativamente, el componente A y el componente B-1 pueden mezclarse previamente para preparar el componente B-2, seguido por mezclado adicional con el componente C y el componente D.

La temperatura en el mezclado es preferentemente de 50 a 180°C, más preferentemente de 60 a 160°C.

Material preimpregnado

Impregnando la composición de resina epoxi mencionada anteriormente como una matriz de resina en una fibra reforzada puede obtenerse un material preimpregnado que puede moldearse en poco tiempo a temperatura relativamente baja. La producción del material preimpregnado puede llevarse a cabo mediante dispositivos y procedimientos conocidos.

La fibra reforzada que puede aplicarse al material preimpregnado de la primera realización no está particularmente limitada, puede emplear diversos tipos dependiendo del fin de los materiales complejos que van a usarse. Por ejemplo, se usan preferentemente fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, fibras de carburo de silicio, fibras de alúmina, fibras de boro, fibras de carburo de tungsteno, fibra de vidrio y similares. Además, estas fibras pueden usarse en múltiples combinaciones de las mismas.

De estas fibras reforzadas se prefieren para la presente invención las fibras de carbono y las fibras de grafito debido al módulo elástico específico favorable y al gran efecto en el ahorro de peso. Aunque puede aplicarse cualquier tipo de fibra de carbono o fibra de grafito dependiendo de las aplicaciones, particularmente se prefiere una que tenga una resistencia a la tracción igual o superior a 3500 Ma y elasticidad a la tracción igual o superior a 190 GPa.

No está limitada una configuración de la fibra reforzada en el material preimpregnado, puede ser fibra reforzada unidireccional o tejida o un material textil no tejido que emplea una fibra reforzada cortada discontinua. Particularmente, si se aplica la configuración unidireccional o tejida, aunque los moldeos por compresión convencionales son imposibles para obtener materiales compuestos reforzados con fibras que tienen buen aspecto debido al flujo de resina en un molde debido a la duración del tiempo hasta la finalización del curado, la aplicación de la composición de resina epoxi de la realización puede obtener materiales compuestos reforzados con fibras que tienen buen aspecto debido al curado de la composición de resina epoxi en poco tiempo.

La segunda realización

La segunda realización se describe a continuación y se describen en detalle explicaciones específicas respecto a cada frase, ejemplos preferidos y similares.

La segunda realización proporciona una composición de resina termoendurecible adecuada y excelente para un material preimpregnado que es excelente en capacidad de manipulación a temperatura ambiente y tiene una larga duración a temperatura ambiente, y en el moldeo a alta velocidad puede retener propiedades favorables del mismo después de moldearse; el moldeo a alta velocidad que se requiere para aplicación industrial.

Medición de la viscosidad

Los inventores han investigado afanosamente para resolver los problemas descritos anteriormente y confirmaron la importancia de una viscosidad de la composición de resina termoendurecible, un tiempo para alcanzar la viscosidad

ES 2 302 980 T3

diana bajo calentamiento (específicamente 120°C) y una viscosidad después de reposar. En la segunda realización se lleva a cabo una medición de la viscosidad mediante un RDS-200 fabricado por RHEOMETRICS (también pueden aplicarse viscosímetros equivalentes) y el valor obtenido es un valor medido usando la placa paralela de 25 mm de ϕ a una frecuencia de 1 Hz. Las condiciones de calentamiento (específicamente 120°C) se describirán en detalle en secciones referentes a tales asuntos.

La viscosidad a 50°C debe ser de 5×10^1 a 1×10^4 Pa·s

La composición de resina termoendurecible de la segunda realización debe tener una viscosidad a 50°C de 5×10^1 a 1×10^4 Pa·s.

Si la viscosidad es inferior a 5×10^1 Pa·s, la adhesividad a temperatura ambiente del material preimpregnado se vuelve demasiado fuerte, dando como resultado el deterioro de la capacidad de manipulación; al contrario de esto, si la viscosidad es superior a 1×10^4 Pa·s, se pierde la capacidad de drapeado del material preimpregnado, dando como resultado también el deterioro de la capacidad de manipulación.

Alcanzar 1×10^6 Pa·s dentro de 1000 segundos bajo una atmósfera de 120°C

La composición de resina termoendurecible de la segunda realización debería alcanzar 1×10^6 Pa·s dentro de 1000 segundos bajo una atmósfera de 120°C.

Si el tiempo en el que la viscosidad alcanza 1×10^6 Pa·s es superior a 1000 segundos, aumenta el tiempo de moldeo a alta temperatura. Se prefiere en el caso de que esté dentro de 800 segundos ya que disminuye el tiempo de moldeo a alta temperatura, aunque es más preferido en el caso de que esté dentro de 600 segundos.

El procedimiento de medición aplica el procedimiento descrito en el apartado “Medición de la viscosidad” anteriormente mencionado y una condición de calentamiento para alcanzar la temperatura del estado calentado (específicamente 120°C) y se lleva a cabo del siguiente modo. Llevar una muestra de la composición de resina termoendurecible a 50°C, seguido por aumentar la temperatura hasta 120°C a una tasa de 10°C/minuto y luego se mide la viscosidad isotérmica a 120°C. El tiempo se cuenta empezando desde el momento en el que la temperatura ha alcanzado 120°C hasta que la viscosidad ha alcanzado 1×10^6 Pa·s. Si es difícil medir el tiempo hasta que la viscosidad alcanza 1×10^6 Pa·s, se mide el tiempo hasta que la viscosidad ha alcanzado al menos 1×10^2 Pa·s y luego se estima un tiempo para asumir que se ha alcanzado 1×10^6 Pa·s mediante extrapolación de los dos últimos valores. Para esta estimación, la medición de la viscosidad debe ser aquella que pueda tener al menos igual o más de un dígito. Es decir, cuando se estima una viscosidad de 1×10^6 Pa·s extrapolando los datos a 1×10^2 Pa·s, la viscosidad que se ha alcanzado a 120°C debe ser igual o inferior a 1×10^1 Pa·s.

El aumento en la viscosidad a 50°C después de dejarse reposar durante 3 semanas a 30°C es igual o inferior a 2 veces

La composición de resina termoendurecible de la segunda realización debería ser tal que un aumento en la viscosidad a 50°C después de dejarse reposar durante 3 semanas a 30°C fuera igual o inferior a 2 veces.

El procedimiento de medición de la viscosidad se lleva a cabo en el mismo modo descrito en el apartado “Medición de la viscosidad”. Si el aumento en la viscosidad es superior a 2 veces, se deteriora la estabilidad del material preimpregnado a aproximadamente temperatura ambiente.

Composición de resina

Los materiales de partida de la composición de resina termoendurecible de la segunda realización no están particularmente limitados, se ilustran por resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de éster vinílico, resinas de poliéster insaturado, resinas de bismaleimida, resinas de BT, resinas de éster cianato, resinas de benzoxadina, resinas de ácido acrílico y similares; se usan preferentemente, en términos de capacidad de manipulación y propiedades del producto curado, resinas epoxi, resinas de bismaleimida, resinas de BT, resinas de éster cianato; de éstas se usan particularmente preferentemente resinas epoxi debido a la excelente capacidad adhesiva de las mismas con rellenos de refuerzo.

A la composición de resina termoendurecible de la realización pueden añadirse resinas termoplásticas y otros aditivos con el fin de mejorar la capacidad de manipulación del material preimpregnado y mejorar el aspecto y propiedades tales como resistencia al impacto y similares de FRP después de moldearse.

Las resinas termoplásticas que se añaden adecuadamente a la segunda realización son, por ejemplo, poliaramidas, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, poli(óxidos de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poliarilatos, poliimidas, polieterimidas, polisulfonas, poliamidas, poliamida-imidas y poliéter-éter-cetonas.

Otros aditivos se ilustran por, como elastómeros, cauchos sintéticos tales como cauchos butílicos, cauchos de isopreno, cauchos de nitrilo y cauchos de silicona; y cauchos naturales tales como látex.

ES 2 302 980 T3

Adición de carga

Se prefiere que a la composición de resina termoendurecible de la segunda realización se añadan agentes de relleno tales como una carga para que el FRP obtenido tenga suavidad superficial favorable. Como carga se prefiere carbonato de calcio, y el diámetro de partícula del carbonato de calcio es preferentemente de 3 a 10 μm .

La cantidad de carga añadida varía dependiendo del tipo de resinas de la composición de resina termoendurecible, siendo preferentemente de 10 a 300 partes en masa respecto a 100 partes en masa de la composición de resina termoendurecible.

Si los aditivos anteriormente descritos se añaden a la composición de resina termoendurecible de la realización, por norma, el producto debe ser finalmente una composición de resina termoendurecible que pueda impregnarse en el material preimpregnado y cumpla las condiciones de viscosidad descritas anteriormente.

Material preimpregnado

El material preimpregnado de la segunda realización es un material preimpregnado que impregna la composición de resina termoendurecible de la presente invención en un relleno de refuerzo. Los materiales del relleno de refuerzo usados para el material preimpregnado de la realización no están particularmente limitados, se ilustran por fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de polietileno de alta resistencia, fibras de boro y fibras de acero; se usan preferentemente fibras de carbono y fibras de vidrio debido al rendimiento del FRP obtenido, particularmente en términos de ligereza en el peso y propiedades mecánicas tales como alta resistencia y alta rigidez.

Las formas del relleno de refuerzo usado para el material preimpregnado de la realización tampoco están particularmente limitadas, se ilustran por ligamento tafetán, ligamento de raso, ligamento liso, láminas cosidas tales como un material textil no rizado para el que los haces de fibra se laminan en una dirección o en un ángulo variable para evitar enredamientos, material textil no tejido o tela fieltada, o además un material unidireccional para el que el haz de fibra reforzada está en una dirección; se usan preferentemente materiales textiles excelentes en capacidad de manipulación o láminas cosidas.

La cantidad de resina contenida en el material preimpregnado de la realización no está particularmente limitada; sin embargo, se prefiere que cuanto menos cantidad de resina contenga, mejor será el aspecto del FRP obtenido y mayor será el efecto de refuerzo del relleno de refuerzo. Específicamente, un contenido en volumen de la composición de resina termoendurecible en el material preimpregnado es preferentemente igual o inferior al 45% en volumen, más preferentemente igual o inferior al 40% en volumen, todavía más preferentemente igual o inferior al 35% en volumen.

Con respecto al límite inferior del contenido en volumen de la composición de resina termoendurecible en el material preimpregnado, esto no se prefiere porque si la cantidad de la composición de resina termoendurecible contenida es demasiado baja, la composición de resina termoendurecible no llena frecuentemente cada esquina del FRP. Específicamente, la cantidad de la composición de resina termoendurecible contenida es preferentemente igual o superior al 20% en volumen, más preferentemente igual o superior al 25% en volumen.

Un procedimiento para producir FRP

El procedimiento para producir FRP de la segunda realización es un procedimiento para producir FRP que incluye poner el material preimpregnado de la realización en un molde, seguido por cerrar el molde y calentar y presurizar para moldear. El molde no está particularmente limitado; preferentemente es un molde de metal que es difícil de deformar cuando se somete a alta presión.

La temperatura de calentamiento tampoco está particularmente limitada; se prefiere que cuanto mayor sea la temperatura, se consiga un tiempo de moldeo más corto. Específicamente, se prefiere igual o superior a 120°C, es más preferido igual o superior a 140°C. Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta, se necesita demasiado tiempo para bajar la temperatura del molde o, en el caso de poner el material preimpregnado sin bajar la temperatura, la resina no fluye frecuentemente a cada esquina de un producto acabado debido al inicio del curado. Por tanto, el calentamiento es preferentemente igual o inferior a 200°C, más preferentemente igual o inferior a 180°C. El grado de presurización tampoco está particularmente limitado; se prefiere el moldeo a alta presión con el fin de disminuir poros en la superficie y oquedades en el FRP. Específicamente, la presión a la que se somete el material preimpregnado es preferentemente igual o superior a 0,5 MPa, más preferentemente igual o superior a 1 MPa. El límite superior es suficiente a 100 MPa.

El dispositivo y procedimiento de moldeo tampoco están particularmente limitados; el aplicar una prensa hidráulica térmica es más eficaz y adecuado para el procedimiento para producir el FRP de la presente invención. Un molde de un caso tal es preferentemente un molde con sistema hermético al aire que tiene una estructura de bordes de participación.

ES 2 302 980 T3

La tercera realización

La tercera realización se describe a continuación.

- 5 La tercera realización proporciona una placa de FRP que aplica una fibra continua, especialmente un material preimpregnado superior y la placa de FRP que resuelve los problemas globales de placas para carcasas tales como estructura, material y aspecto.

Material preimpregnado

10

Presión de moldeo

- 15 El material preimpregnado de la tercera realización debería ser un material preimpregnado que se moldee mediante una presión de moldeo igual o superior a 10 kg/cm^2 impregnando una matriz de resina en una fibra reforzada sustancialmente continua con el fin de que una placa de FRP tenga buena calidad superficial, de la que la rugosidad promedio (Ra) de la línea central es igual o inferior a $0,5 \mu\text{m}$, permitiendo una calidad superficial de largo uso.

Si la presión de moldeo es inferior a 10 kg/cm^2 es difícil de obtener buena calidad superficial.

20

Maduración de la pieza de moldeo

- 25 En la tercera realización es necesario curar térmicamente dentro de 15 minutos del tiempo de moldeo con el fin de obtener una placa de FRP para aplicaciones de maquinaria de transporte que es preocupante por los costes particularmente altos; más preferentemente está dentro de 10 minutos. El tiempo de moldeo de la presente invención significa un tiempo en el que el material preimpregnado se somete a temperatura y presión de moldeo.

Fibra reforzada

30

- La fibra reforzada que puede aplicarse en la tercera realización no está particularmente limitada mientras que sea una fibra reforzada sustancialmente continua; pueden usarse fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de boro y similares. De éstas, para miembros de aviones y automóviles se usan más preferentemente fibras de carbono que tienen alta resistencia y elasticidad específica.

35

- Las formas de la fibra reforzada en el material de moldeo pueden usar una fibra reforzada que es unidireccional, una fibra reforzada tejida y similares, no están particularmente limitadas a éstas. Por ejemplo, para potenciar el diseño de un FRP puede usarse una forma de refuerzo plural, al mismo tiempo que un material de moldeo de la superficie del FRP se refuerza mediante un material textil de la fibra reforzada junto con el interior de la misma usando una fibra reforzada unidireccional.

40

En la presente memoria descriptiva, fibra reforzada sustancialmente continua significa una fibra que sustancialmente no tiene extremo en un material de moldeo.

- 45 El material preimpregnado de la realización aplica preferentemente fibras de carbono como fibra reforzada. La fibra de carbono puede usar cualquiera de fibra de carbono basada en PAN (poliacrilonitrilo) y fibra de carbono basada en brea. Es más preferida la fibra de carbono basada en PAN para tejer material textil en términos de equilibrio entre resistencia, módulo elástico y alargamiento. Aunque se prefiere que la resistencia y el módulo elástico sean tan altos como sea posible para las placas para carcasas, se prefiere una fibra de carbono que tenga un alargamiento igual o superior al 1,4% para retener la resistencia al impacto. El alargamiento de FRP se mide según JIS K-7054. Estrictamente significa distorsión de fracturas por tracción.

50

Fibra de carbono tejida

55

Una fibra de carbono tejida es una forma de material textil tejido en un estado de fibra continua mediante ligamento tafetán, ligamento de raso, ligamento liso o similares. De éstos, el material textil de la presente invención está preferentemente en un intervalo de 700 a 1700 en términos de una relación (p/e) de peso por unidad de área (p g/cm^2) de fibra de carbono tejida respecto al espesor (e mm) de la misma.

60

- El material textil incluido en el intervalo se llama material textil de gasa y tiene una forma de fibra fina y esparcida respecto al valor de peso por unidad de área del mismo. Esta forma desarrolla alta resistencia y rigidez debido al pequeño tejido en la dirección del espesor del material textil, permitiendo placas para carcasas que ahorran peso. Además, una pequeña desigualdad en la superficie del material textil mejora la calidad superficial de las placas para carcasas y durabilidad de las placas de FRP. El peso por unidad de área y el espesor del material textil se miden según la norma JIS R7602.

65

ES 2 302 980 T3

Se prefiere que un factor de cobertura de la fibra de carbono tejida esté en un intervalo del 90 al 100% con el fin de que las partes que sólo están constituidas por resina se vuelvan bastante pequeñas, aumenten las características de impacto sobre la superficie externa y se obtenga una capacidad de cartografiado sumamente clara como resultado de la pequeña desigualdad superficial o irregularidad desigual producida por el encogimiento en la dirección del espesor de la resina. Si se asume una pequeña pieza voladora, de la consideración del impacto perforador, un factor de cobertura más preferido está en un intervalo del 95 al 100%.

El factor de cobertura Cf de la fibra de carbono tejida es, como se describe y se define en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº Hei-7-118988, un factor que relaciona espacios formados entre las fibras tejidas; si se pone una región de área S sobre un material textil, permitiendo que sea un área de espacios formada entre fibras tejidas en el área S, el factor de cobertura es un valor definido por la siguiente fórmula.

$$\text{Factor de cobertura Cf (\%)} = \{(S-s)/S\} \times 100$$

Debido a que el material textil contribuye a la rigidez de la cara y calidad superficial, que es particularmente importante entre las propiedades de placas para carcasas, el material textil se dispone preferentemente en la proximidad de la capa superficial de una placa. Mediante una fibra de carbono de alta rigidez presente en la capa superficial de la placa para carcasa, la rigidez de la cara de la placa para carcasa se vuelve mayor para permitir ahorros de peso.

La localización más preferida es la capa más externa. Además, cuando un material textil multiaxial, tal como uno bi o triaxial, está en la capa más externa, también puede proporcionarse el diseño de un único material textil para la placa para carcasa. Además, disponiendo un material textil, en el que la relación entre el peso por unidad de área y el espesor está situada en el intervalo anteriormente descrito, en la capa más externa, la superficie de la placa para carcasa se vuelve bastante suave, y también es suave cuando se recubre con película de pintura fina.

En otras palabras, debido a que el material textil de gasa, en el que la relación (p/e) del peso por unidad de área (p g/m²) respecto al espesor (e mm) de la fibra de carbono tejida, está en el intervalo de 700 a 1700, tiene pocos serpenteamientos y desigualdad en la dirección del espesor de fibras, cuando se usa para una placa para carcasa puede obtenerse una superficie de pequeño cambio de espesor de la capa de resina en una superficie y suavidad antes de y después de la pintura.

Si el factor de cobertura está en el intervalo del 90 al 100%, se elimina una parte que sólo está constituida por resina en la dirección del espesor de la placa para carcasa, de manera que mejora la clara capacidad de cartografiado, que es una propiedad muy importante en términos de durabilidad, dando como resultado la utilidad práctica; se prefiere esto.

Fibras reforzadas distintas de fibra de carbono

En la presente invención pueden usarse fibras inorgánicas, tales como una fibra de vidrio, una fibra de alúmina y una fibra de nitruro de silicio, y fibras orgánicas, tales como una fibra de aramida y nailon, junto con la fibra de carbono. Disponiendo el filamento, fibra cortada, material textil o estera de estas fibras, o una mezcla de las mismas, regularmente o irregularmente en la fibra de carbono o la resina mejoran la resistencia al impacto, propiedad de amortiguamiento de vibraciones y similares.

De éstas, una fibra de vidrio es económica y favorable en el equilibrio de las resistencias de compresión/tracción. La fibra de vidrio es una fibra de vidrio como una denominada de vidrio E, vidrio C, vidrio S o similares que incluye dióxido de silicio (SiO₂) como componente principal; se prefiere una que tenga un diámetro de fibra de aproximadamente 5 a 20 µm. Debido a que la tela de vidrio mejora la rigidez y retiene la resina, mejora la capacidad de moldeo. Es adecuado de 20 a 400 g/m² de peso de tela por unidad de área. Cuando se usa en una capa superficial se prefiere de 20 a 50 g/m² para mantener una impresión transparente sin dañar el diseño del material textil.

La cantidad de fibra de vidrio usada es igual o inferior al 50% en peso basado en la fibra de carbono cuando se requiere rigidez, o igual o inferior al 80% en peso basado en la fibra de carbono cuando se requiere resistencia al impacto.

Las fibras orgánicas no son frágiles como las fibras de carbono y las fibras de vidrio, sino dúctiles y tienen las características de flexibilidad y resistencia a la fractura por flexión. Además, debido a que las fibras sintéticas, en comparación con las fibras de carbono, tienen el rasgo distintivo de imposibilidad de corrosión eléctrica, tienen la ventaja de que no requieren protección contra la corrosión eléctrica.

Además, si se comparan con fibras de vidrio, tienen ventajas tales como facilidad para desecharse debido a la combustibilidad de las mismas y ahorros de peso de los miembros debido a que el peso específico de las mismas es de aproximadamente la mitad del de las fibras de vidrio.

ES 2 302 980 T3

Matriz de resina

La resina que constituye las placas de FRP de la tercera realización incluye resinas termoendurecibles tales como resinas epoxi, resinas de éster vinílico, resinas de poliéster insaturado, resinas fenólicas, resinas de benzoxadina, resinas de ácido acrílico y similares, y resinas modificadas de las mismas.

De éstas se prefieren resinas epoxi, resinas de poliéster, resinas de éster vinílico y resinas modificadas de las mismas que son excelentes en resistencia química, resistencia a la intemperie y similares. Se prefieren resinas fenólicas y resinas de benzoxadina para placas para carcasas que requieren excelente retardo de la llama y resistencia térmica.

Además, en términos de diseño se prefieren resinas transparentes tales como resinas acrílicas y similares. De éstas se prefieren resinas acrílicas debido a la resistencia a la intemperie de las mismas. Puede mejorarse la resistencia a la intemperie de tales resinas mediante la adición del 3 al 20% de absorbentes de ultravioleta, absorbentes de luz del sol y antioxidantes.

Composición de resina (1)

Una matriz de resina preferida aplicada en la tercera realización incluye la composición de resina epoxi de la primera realización de la presente invención (se refiere a la descripción de la primera realización y en lo sucesivo puede denominarse composición de resina (1)). En la tercera realización también se prefieren los materiales, condiciones, ejemplos preferidos y similares descritos en las composiciones de resina de la primera realización, siempre y cuando no surjan problemas particulares.

Si se aplica la composición de resina (1), el curado puede lograrse en poco tiempo a una temperatura relativamente baja, un material preimpregnado obtenido usando la composición de resina epoxi tiene un periodo utilizable suficiente cuando se mantiene a temperatura ambiente y una placa de FRP obtenida a partir del material preimpregnado desarrolla excelentes propiedades mecánicas. Además, usando el material preimpregnado, un material compuesto reforzado con fibras puede reducir el tiempo de procesamiento en el moldeo, permitiendo ahorros en los costes de producción.

Otros aditivos

La composición de resina (1) puede usar los mismos aditivos mencionados en la primera realización.

Contenido del átomo de azufre en la composición de resina (1)

La composición de resina (1) puede tener el mismo contenido del átomo de azufre descrito en la primera realización.

Tiempo de gelificación

La composición de resina (1) tiene preferentemente el mismo tiempo de gelificación de la primera realización.

Procedimiento para producir la composición de resina (1)

La composición de resina (1) puede producirse mediante el mismo procedimiento que en la primera realización. Las condiciones preferidas en la primera realización también se prefieren en la tercera realización.

Material preimpregnado

En la tercera realización, como se realiza en la primera realización, un material preimpregnado puede obtenerse impregnando la composición de resina (1) como matriz de resina en una fibra reforzada. Los tipos y formas de la fibra reforzada pueden ser los mismos que los de la primera realización, y el preferido en la primera realización también se prefiere en la tercera realización.

Una forma de fibra reforzada en el material preimpregnado no está particularmente limitada; están incluidas fibras reforzadas unidireccionales o tejidas, materiales textiles no tejidos que emplean fibra reforzada cortada corta o similares. Particularmente, si se aplican fibras reforzadas unidireccionales o tejidas, los materiales compuestos reforzados con fibras que tienen un aspecto favorable son convencionalmente imposibles mediante procedimientos de moldeo por compresión ya que las resinas fluyen en el molde cuando el tiempo de curado llega a ser demasiado largo; sin embargo, usando la composición de resina epoxi de la realización pueden obtenerse materiales compuestos reforzados con fibras que tienen un aspecto favorable debido a que la composición de resina epoxi cura en poco tiempo.

Como se describe en detalle, la composición de resina (1) puede curarse en poco tiempo a una temperatura relativamente baja. Por consiguiente, un material preimpregnado obtenido aplicando la composición de resina epoxi tiene un periodo utilizable suficiente bajo conservación a temperatura ambiente, un material compuesto obtenido por el material preimpregnado tiene el efecto de expresar excelentes propiedades mecánicas. Además, usando el material preimpregnado, un material compuesto reforzado con fibras puede reducir el tiempo de procesamiento en el moldeo, permitiendo ahorros en los costes de producción.

Composición de resina (2)

Además, una matriz de resina preferentemente usada para el material preimpregnado de la tercera realización, de la consideración de las propiedades de curado de la misma, usa preferentemente la composición de resina termoendurecible de la segunda realización de la presente invención (se refiere a la segunda realización, en lo sucesivo puede denominarse composición de resina (2)). En la tercera realización también se prefieren los materiales, condiciones, ejemplos preferidos y similares descritos en las composiciones de resina de la segunda realización, siempre y cuando no surjan problemas particulares.

La composición de resina termoendurecible es adecuada para una matriz de resina para un material preimpregnado que retiene la capacidad de manipulación a temperatura ambiente, larga duración a temperatura ambiente y propiedades favorables después del moldeo, y puede permitir el moldeo a alta velocidad requerido para las aplicaciones industriales. Por tanto, el material preimpregnado retiene la capacidad de manipulación a temperatura ambiente, larga duración a temperatura ambiente y propiedades favorables después del moldeo, y puede permitir el moldeo a alta velocidad requerido para aplicaciones industriales; dando como resultado que sea posible el moldeo a alta velocidad requerido para aplicaciones industriales.

La composición de resina (2) se describe en detalle a continuación.

Medición de la viscosidad

La medición se lleva a cabo del mismo modo realizado en la segunda realización.

(La viscosidad a 50°C es de 5×10^1 a 1×10^4 Pa·s)

Igual que la descripción en la segunda realización.

(Para alcanzar 1×10^6 Pa·s igual o inferior a 1000 segundos bajo una atmósfera de 120°C.)

Igual que la descripción en la segunda realización.

(El aumento en la viscosidad a 50°C después de dejarse reposar durante 3 semanas a 30°C es igual o inferior a 2 veces)

Igual que la descripción en la segunda realización.

Composición de resina

Puede usarse la misma composición de resina que la descrita en la segunda realización.

Adición de carga

Puede usarse la misma que la descrita en la segunda realización.

Material preimpregnado

Puede producirse del mismo modo según la descripción de la segunda realización. La cantidad preferida, material y similares en la segunda realización también se prefieren en la tercera realización.

Un procedimiento para producir FRP

El FRP puede producirse en la tercera realización mediante el mismo modo realizado en la segunda realización. Las condiciones de producción preferidas, procedimientos, ejemplos de dispositivo y similares en la segunda realización también se prefieren en la tercera realización.

ES 2 302 980 T3

La composición de resina (2) puede proporcionar una composición de resina termoendurecible adecuada para una matriz de resina para un material preimpregnado que retiene la capacidad de manipulación a temperatura ambiente, larga duración a temperatura ambiente y propiedades favorables después del moldeo, y puede permitir el moldeo a alta velocidad requerido para aplicaciones industriales.

Por tanto, el material preimpregnado que emplea la composición de resina (2) puede retener la capacidad de manipulación a temperatura ambiente, larga duración a temperatura ambiente y propiedades favorables después del moldeo, además del moldeo a alta velocidad requerido para aplicaciones industriales. La composición de resina (2) es muy adecuada para moldeo a alta velocidad y contribuye significativamente a ahorros de costes del procedimiento de moldeo, que ha sido el mayor inconveniente de FRP.

Relación de matriz de resina en el material preimpregnado

Una relación de matriz de resina en el material preimpregnado está preferentemente dentro de un intervalo de relación del 20 al 45% en masa. Si es superior al 45%, los ahorros de peso pueden sacrificarse para lograr rigidez y resistencia al impacto de FRP a un nivel de placas para carcasas metálicas.

El motivo por el que es igual o superior al 20% es, si es inferior al 20%, se dificulta la impregnación de la matriz de resina, dando como resultado propiedades desfavorables debido al desarrollo de oquedades.

Se prefiere que, cuando la relación de la matriz de resina en el material preimpregnado sea del 20 al 30% y se aplique una resina epoxi como matriz de resina, se obtenga suficiente capacidad ignífuga sin adición de un ignífugante a la resina epoxi.

Grado de rugosidad de la superficie - rugosidad promedio (Ra) media

Para el material preimpregnado de la realización es necesario que la rugosidad promedio (Ra) media de una superficie del FRP obtenido por las condiciones de moldeo descritas anteriormente sea igual o inferior a $0,5 \mu\text{m}$ desde el punto de vista de una disminución en el aspecto y durabilidad debido a la desigualdad de la superficie de la placa de FRP. Es más preferido si la rugosidad promedio (Ra) media es igual o inferior a $0,5 \mu\text{m}$. La desigualdad no puede eliminarse pintando, o se hace evidente. Además, no sólo se daña el aspecto, sino que la tensión se concentrará en la parte superior de la concavidad dependiendo del grado de desigualdad para acelerar la fractura; por tanto, cuanto más pequeña sea la desigualdad, más mejorará la durabilidad de la placa para carcasa.

La rugosidad promedio (Ra) media de la superficie de FRP de la realización se mide con el sistema de medición de la rugosidad superficial 178-368 (unidad de análisis 178) fabricado por MITUTOYO en las condiciones; valor de corte: $2,5 \text{ mm}$, zona medida: $2,5 \times 5 \text{ mm}$, intervalo: $5 \mu\text{m}$. Debido a que la superficie de FRP podría desarrollar desigualdad derivada de marcas de las superficies del molde, tales partes se eliminan por supuesto de los objetos de medición en la medición.

Procedimiento de moldeo

El material preimpregnado de la realización puede proporcionar placas de FRP mediante curado del siguiente modo.

Un molde que tiene una estructura de forma que el gas pueda escapar del molde, pero se restringe que la resina fluya hacia el exterior cuando el molde está cerrado, y la precisión superficial del mismo es igual o superior a #800, se precalienta a una temperatura igual o superior a la temperatura de curado de una resina termoendurecible, seguido por poner en el molde un material compuesto laminado del material preimpregnado descrito anteriormente que comprende fibra de carbono continua; y luego el molde se cierra, seguido por llenar todo el interior del molde con el material compuesto laminado del material preimpregnado que va a someterse a moldeo por compresión.

La estructura del molde, es decir, "la estructura que permite que el gas escape del molde, pero que restringe que la resina fluya hacia el exterior cuando el molde está cerrado" incluye una estructura generalmente llamada de bordes de participación o una estructura sellada con caucho.

Además, se prefiere que el molde tenga una estructura que puede desgasificar dentro del mismo cuando el molde se ha cerrado o está cerrándose.

El mecanismo de desgasificación incluye un procedimiento para situar orificios que pueden abrirse y cerrarse en un molde para abrirse al exterior del molde, o un procedimiento para comunicar los orificios anteriormente mencionados y un recipiente desgasificado mediante bombeo a través de una válvula para desgasificar inmediatamente el interior del molde abriendo la válvula cuando el molde se ha cerrado.

ES 2 302 980 T3

Además, para realizar fácilmente el desmoldeo de placas de FRP después de finalizar el moldeo de placas de FRP, es posible equipar el molde con un mecanismo para desmoldar la placa de FRP tal como una espiga del expulsor o válvula de insuflación de aire. Con el mecanismo, las placas de FRP pueden desmoldarse fácilmente sin esperar a que el molde se enfríe; esto es adecuado para la producción en serie. El mecanismo de desmoldeo puede ser cualquiera de las técnicas conocidas, además de la espiga del expulsor, la válvula de insuflación de aire o similares.

Se prefiere, con el fin de impedir que la matriz de resina se someta a presión por flujo extremo, que el producto laminado anteriormente mencionado de material preimpregnado incluya fibra de carbono continua (un área superficial lateral es S_1) puesta en el molde (un área superficial lateral es S_2) de un modo que S_1/S_2 sea de 0,8 a 1. El flujo de la matriz produce el flujo de fibra reforzada y da como resultado desigualdad sobre la superficie de la placa de FRP. La desigualdad no puede eliminarse pintando, o se hace evidente. Además, no sólo se daña el aspecto, sino que la tensión también se concentrará en la parte superior de la concavidad dependiendo del grado de desigualdad para acelerar la fractura; por tanto, cuanto más pequeña sea la desigualdad, más mejorará la durabilidad de la placa para carcasa.

La placa de FRP se desmolda después de curarse, seguido por someterse adicionalmente a pintado uniforme mediante una pistola de pulverización o similar para obtener un producto. Debido a que el encogimiento por moldeo o encogimiento térmico de la resina en el moldeo afecta la calidad superficial, se prefieren resinas epoxi en las que el encogimiento por moldeo es pequeño o resinas de bajo encogimiento que contienen cargas tales como talco, partículas finas de vidrio, carbonato de calcio o similares.

La temperatura de moldeo es preferentemente igual o superior a 10°C de la temperatura a la que se usan las placas para carcasas. En el caso de una placa para carcasa para automóviles es preferentemente igual o superior a 90°C, más preferentemente igual o superior a 110°C, pero con el fin de acortar el tiempo de moldeo, todavía más preferentemente igual o superior a 130°C.

Placa de FRP

El espesor de la placa de FRP varía dependiendo de la aplicación; en el caso de maquinaria de transporte por tierra, tal como automóviles y similares, está preferentemente en un intervalo de 0,5 a 8 mm. Si es inferior a ese intervalo, pueden producirse problemas en la resistencia a la perforación, si excede el intervalo, y los ahorros de peso no son suficientes.

En el caso de la maquinaria de transporte de aviación se prefiere que esté en un intervalo de 1 a 10 mm porque la velocidad de la maquinaria es más alta.

Además, también son respuestas preferidas estructuras tales como estructuras sándwich, estructuras corrugadas o estructuras en las que se proporciona un marco parcial a una placa para carcasa.

Con la placa de FRP de la tercera realización, aplicando una fibra de carbono continua como fibras reforzadas, puede desarrollarse un alto módulo elástico y resistencia, que es una de las características de las fibras de carbono, y se logra resistencia frente a abolladuras, sensación rígida y resistencia necesaria para placas para carcasas, mientras que se ahorra peso de la misma. Y, debido a la fibra continua, puede obtenerse la resistencia al impacto perforador, que es una característica muy importante para placas para carcasas. Es decir, con un peso ligero que nunca se ha logrado por una monofibra cortada pueden obtenerse características de rigidez e impacto. Por norma, la resistencia a la deformación, carga máxima, cantidad de desplazamiento y absorción de energía son grandes.

Además, debido a que la fibra continua tiene forma de material textil, las características de resistencia al impacto perforador son mucho más grandes con respecto al material preimpregnado laminado, en cuya disposición está en una dirección aunque se use la misma cantidad de fibras reforzadas. En principio, debido a que el material textil tiene forma de fibras entrelazadas como una red, puede capturar objetos voladores.

Además, debido a que el material textil tiene iguales propiedades físicas en las dos direcciones que se cruzan ortogonalmente entre sí en una (mono)capa del mismo, puede componer placas para carcasas con un menor número de capas para lograr ahorros de peso, en comparación con el caso del material preimpregnado en el que la disposición está laminada en una dirección. Por ejemplo, si la placa para carcasa se compone mediante laminado de dos materiales preimpregnados que se atraviesan ortogonalmente, en el curado se desarrolla una deformación trenzada fuera de plano llamada de tipo silla de montar debido al encogimiento térmico. La deformación fuera de plano no es un tipo de fuerza externa, sino que también se produce por un cambio de temperatura. Cuando la tensión en el plano actúa sobre placas para carcasas, la tensión también se desarrolla y da como resultado distorsión sobre las placas para carcasas; no se prefiere la distorsión en términos de aspecto y aerodinámica.

Todavía más, aplicando como fibras reforzadas una fibra de carbono que es ligera y tiene alto módulo elástico y resistencia, las placas para carcasas son ligeras, tienen altas propiedades mecánicas y excelente resistencia medioambiental.

Pintura

La placa de FRP de la presente invención puede someterse a pintura sobre una superficie de la misma. La pintura es más fina (normalmente igual o inferior a 150 micrómetros) y más ligera que el recubrimiento de gel. La pintura permite una amplia elección no sólo de colores, sino de características. La selección de pinturas adecuadas puede proporcionar características y funciones que no pueden cubrirse solo con la placa de FRP y da capacidad práctica como placa para carcasa. Ejemplos de las características y funciones incluyen brillo y desigualdad de la superficie, disponibilidad en entorno a baja o alta temperatura, resistencia al agua, resistencia a un entorno ultravioleta y similares.

Por ejemplo, si la resina aplicada a una parte de resina de una placa de FRP tiene resistencia ultravioleta débil, sometándose a pintura de excelente resistencia ultravioleta, la resistencia ultravioleta puede proporcionarse a las placas para carcasas. Por norma son posibles diversos aspectos (cosméticos), que se prefieren en términos de diseño. Las placas para carcasas se requieren para ajustar colores de las mismas con otros miembros en consideración de la seguridad y similares, mientras que la pintura permite un ajuste de color delicado. La pintura impide la incidencia directa del agua o la luz sobre FRP y se ponen a disposición placas para carcasas de alta resistencia excelentes en resistencia medioambiental. También se prefiere la pintura en términos de resistencia a fluidos.

El espesor preferido de la pintura es igual o inferior a de 20 a 200 μm . Si es superior a 200 μm , el recubrimiento de pintura se exfolia fácilmente, que no se prefiere en términos de propiedades mecánicas y aspecto. Si es inferior a 20 μm , la degradación se produce debido a la incidencia directa de la luz tal como la luz del sol, o frecuentemente se produce irregularidad en la pintura, que no se prefiere en términos de diseño. Controlando el espesor dentro del intervalo, las placas para carcasas de FRP no tendrán un aumento de peso y serán de durabilidad preferida. Más preferentemente es de 40 a 100 μm .

La pintura puede seleccionarse, por ejemplo, de pinturas que incluyen pinturas sintéticas tales como una pintura basada en silicona/epoxi, una pintura de resina acrílica, una pintura de resina de uretano, una pintura de resina de poliéster, una pintura de resina epoxi, una pintura de resina de flúor, una pintura de resina de anacardo, una pintura de resina alquídica, pinturas de resinas aminoalquídicas, una pintura de resina fenólica, una pintura al aceite, un barniz al aceite, una laca de nitrocelulosa; una pintura de resina soluble en agua, una imprimación, una masilla de imprimación.

La pintura se clasifica en pinturas de secado natural o de secado a temperatura ambiente de tipo monolíquido, tipo bilíquido y tipo multilíquido; una pintura de secado al horno, una pintura de curado ultravioleta, una pintura de curado con haz de electrones y similares. También se clasifican según el procedimiento de pintado, una pintura para pulverización, una pintura para rodillo, una pintura para recubridora de flujo, una pintura para brocha y similares.

Para seleccionar la pintura, se selecciona preferentemente una pintura que tiene adhesividad favorable con las resinas de FRP. Debido a que el FRP tiene una resistencia ultravioleta inferior a la de los metales, se selecciona preferentemente una pintura que tiene resistencia a la intemperie. Específicamente, las pinturas llamadas pinturas de bloqueo de la luz del sol o pinturas de bloqueo ultravioleta incluyen un compuesto de pintura en el que el negro de humo como pigmento y el absorbente de UV o telopolíácido reducido y similares se añaden a un vehículo de uretano acrílico alquídico; se añade una pintura de silicona epoxi de uretano acrílico con pigmento negro tal como óxido de cobalto, óxido de cobre, negro de hierro y similares; y una pintura basada en flúor. Si se aplica pintura transparente, los aditivos descritos anteriormente son especialmente indispensables.

También se prefieren recubrimientos conductores que se dispersan con cargas conductoras tales como un negro de humo, un grafito, polvos metálicos y similares. Debido a que las pinturas añadidas con materiales conductores, tales como óxido de estaño u óxido de antimonio, proporcionan un recubrimiento conductor transparente, se prefieren para utilizar el diseño de fibras tejidas de carbono o proporcionar efectos antiestáticos para evitar el polvo y las manchas de placas para carcasas tales como de automóviles debido a la carga estática.

Para placas para carcasas de maquinaria de transporte que deben estimular la visión por la noche o similares, es eficaz que estén sujetas a las pinturas luminiscentes (pinturas luminosas) enumeradas en la norma JIS K5671 en todo o en parte de la placa para carcasa.

Los procedimientos de pintado puede aplicar un recubrimiento por pulverización (pulverización) (procedimiento con pistola de aire, procedimiento sin aire o similares), un recubrimiento electrostático (procedimiento por pulverización electrostática, procedimiento con pistola o similares), un recubrimiento por electrodeposición (tipo de catión, tipo de anión o similares), un recubrimiento de polvo (procedimiento de pulverización, procedimiento de recubrimiento por fluidización, procedimiento de recubrimiento con polvo electrostático o similares) o procedimientos de recubrimiento especiales conocidos.

De éstos, un procedimiento preferido para la placa de FRP de la realización es un recubrimiento electrostático debido a la excelente capacidad de recubrimiento; el recubrimiento, debido a que la resistencia al calor es inferior que en metales, se lleva a cabo usando el FRP como un ánodo en temperatura de secado igual o inferior a 120°C. Además, debido a que las fibras de carbono son electroconductoras, el recubrimiento electrostático también es un procedimiento de recubrimiento preferido en términos de alta eficiencia de la pintura.

ES 2 302 980 T3

En lo que se refiere a la aplicación del espesor de pintura, las superficies de la placa de FRP se someten preferentemente a desengrase o lijado para quitar los agentes de desmoldeo. Pueden eliminarse o reducirse aplicando agentes de desmoldeo no basados en silicio, procedimientos de desengrase o lijado. Debido a que la temperatura de pintado se refiere considerablemente a la resistencia a la temperatura de las placas para carcasas, la pintura y el secado se llevan a cabo preferentemente aproximadamente a límites de temperatura admisibles. En el caso de placas para carcasas para automóviles, el límite de temperatura admisible es de aproximadamente 100°C, por tanto, la temperatura de secado de la pintura está preferentemente en un intervalo de 60 a 110°C; el tiempo de secado es de aproximadamente de 3 a 60 minutos.

El color de la pintura se determina por la coordinación de colores con otros miembros; para la placa para carcasa de FRP de la realización que emplea fibra de carbono tejida como material base del relleno de refuerzo se prefiere pintura transparente con el fin de observar visiblemente un estado degradado o internamente dañado de las partes de FRP. La transparencia hace posible reconocer finamente el estado del FRP, y estimular la motivación para el uso de placas para carcasas de FRP a aquellos que sólo conocen placas para carcasas de metal. Por norma, la pintura transparente tiene efectos para promover el valor del producto utilizando el diseño del material textil. La pintura transparente puede ser toda o una parte de una placa para carcasa.

Pinturas transparentes típicas incluyen pinturas basadas en silicio/epoxi, pinturas basadas en acrílico; pero puede ser posible una pintura basada en uretano, mezcla de pinturas, pintura basada en aleaciones o transparente coloreada.

Una fibra de carbono tejida adecuada es un material textil que tiene un gran relación de peso por unidad de área respecto al espesor. La pintura se lleva a cabo mediante un procedimiento de pintado, tal como la pistola de pulverización, que puede formar una película de recubrimiento fina uniforme. Si la película de recubrimiento es demasiado fina o gruesa puede disminuir la clara capacidad de cartografiado, por tanto se prefiere un espesor adecuado.

Aplicaciones de la placa de FRP

La placa de FRP de la realización puede aplicarse a placas interiores y exteriores de maquinaria de transporte tales como vehículos de dos ruedas, automóviles, vehículos de alta velocidad, barcos de alta velocidad, motocicletas, bicicletas, aviones y similares.

Específicamente se incluyen paneles para vehículos de dos ruedas tales como bastidores de motocicletas, capotas, guardabarros y similares; paneles para automóviles tales como puertas, capós, puertas traseras, guardabarros laterales, paneles laterales, guardabarros, puertas del maletero, cubiertas duras, cubiertas para espejos laterales, alerones, difusores, portaequís y similares; miembros para automóviles tales como tapas del cilindro del motor, capós del motor, chasis y similares; placas para carcasas para vehículos tales como morros de la parte delantera del vehículo, techos, paneles laterales, puertas, cubiertas para carros de carga, faldones laterales y similares; interiores para vehículos tales como portaequipajes elevados y asientos; paneles interiores, paneles exteriores, techos, suelos y similares de guardabarros de guardabarros de camiones; aeromembros tales como alerones y faldones laterales equipados en automóviles o motocicletas; aplicaciones en aviones tales como alféizares, portaequipajes elevados, asientos, paneles para el suelo, alas, hélices, cuerpos y similares; carcasas de ordenadores portátiles y teléfonos móviles; aplicaciones médicas tales como cintas de rayos X, paneles superiores y similares; equipos de audio tales como paneles de altavoces planos, cono del altavoz y similares; equipamientos deportivos tales como cabezas de palos de golf, placas frontales, tablas de snow, tablas de windsurf, protectores (fútbol americano, béisbol, hockey, esquí y similares); aplicaciones industriales generales tales como muelles de discos, palas de molinos de viento, ascensor (paneles de la caja, puertas) y similares. Las placas de la presente invención incluyen no sólo placas planas, sino también placas que tienen curvaturas.

La cuarta realización

La cuarta realización se describe en detalle, más sobre los térmicos usados, las condiciones de producción preferidas y similares.

La cuarta realización proporciona un procedimiento excelente para producir una pieza de moldeo de material compuesto reforzado con fibras que es de alta resistencia y excelente en diseño, en poco tiempo, por un procedimiento de moldeo por compresión.

Material de moldeo que impregna una resina termoendurecible en una fibra reforzada sustancialmente continua

El material de moldeo usado en la realización es un material de moldeo que impregna una resina termoendurecible en una fibra reforzada sustancialmente continua.

Las fibras reforzadas que se aplican a la realización pueden usar fibras reforzadas mencionadas en la tercera realización, y los ejemplos preferidos de las mismas también se prefieren en la realización.

La resina termoendurecible aplicada en la cuarta realización puede ser una resina termoendurecible conocida usada como matriz de resina para FRP, preferentemente resinas epoxi, resinas de éster vinílico insaturado, resinas de bisma-

leimida y similares. De éstas, las resinas epoxi que tienen altas propiedades mecánicas después del curado y excelente capacidad adhesiva con fibras reforzadas son las que se usan más preferentemente en consideración de las propiedades mecánicas de la pieza de moldeo acabada.

En la realización, en lugar del material de moldeo descrito anteriormente, es posible usar un material de moldeo que incluya un material que impregna una resina termoendurecible en una fibra reforzada sustancialmente continua, disponiéndose los otros materiales que impregnan una resina termoendurecible en una fibra reforzada cortada, en al menos un lado de la misma para laminarse con ella. Como material que impregna una resina termoendurecible en una fibra reforzada cortada puede usarse preferentemente un material que impregna la resina termoendurecible anteriormente mencionada en una fibra reforzada cortada en el tamaño de 12 a 50 mm, que es el denominado SMC.

Debido a que el material que impregna una resina termoendurecible en una fibra reforzada cortada es aleatorio en el alineamiento de la fibra reforzada de la misma, en comparación con los materiales de moldeo en los que sólo se incluye fibra reforzada sustancialmente continua, ofrece ventajas en la formación de formas complejas que tienen una estructura de nervio o estructura de parte central de FRP; pero tiene desventajas de inferior resistencia mecánica. Por tanto, laminando ambas y comprimiéndolas puede obtenerse un FRP que ofrece ventajas de ambos materiales, excelente resistencia mecánica y forma compleja que tiene estructura de nervio o estructura de parte central.

La resina termoendurecible impregnada en la fibra reforzada cortada puede ser igual o diferente de una resina termoendurecible usada para el material que impregna la resina termoendurecible en la fibra reforzada sustancialmente continua.

Molde

En el procedimiento para producir el FRP de la cuarta realización se usa preferentemente un molde que tiene una estructura que mantiene la hermeticidad al aire dentro del mismo cuando se cierra. La hermeticidad al aire requerida para un molde en la realización significa que la resina termoendurecible que constituye el material de moldeo no fluye sustancialmente fuera del molde cuando un material de moldeo se vierte al molde en una cantidad suficiente para llenarlo completamente y luego se presuriza. Para mantener hermético al aire el interior del molde es posible una estructura que adopta una estructura de bordes de participación (se refiere a la fig. 2) o estructura sellada con caucho en el lugar en el que el molde superior y el molde inferior (molde macho y molde hembra) se ponen en contacto cuando el molde se cierra. Puede emplearse cualquier estructura conocida, siempre y cuando pueda mantener hermético al aire el interior del molde.

Aunque quede aire dentro del molde cuando se cierra, que frecuentemente produce poros en la superficie de FRP u oquedades en el FRP, el aire que queda en el molde puede desgasificarse eficazmente empleando un molde que tiene un mecanismo de desgasificación y desgasificando con un mecanismo tal cuando todo el interior del molde se ha llenado completamente con el material de moldeo.

El mecanismo de desgasificación puede ser un procedimiento para proporcionar orificios que pueden abrirse y cerrarse en un molde (se refieren a la fig. 3) para abrirse al exterior del molde, y/o un procedimiento para proporcionar una bomba para despresurizar. La desgasificación se lleva a cabo abriendo los orificios hasta justamente el momento en el que el molde se llena completamente con el material de moldeo y luego se cierra cuando se presuriza.

Además, para desmoldar fácilmente el FRP después de acabar el moldeo de FRP es posible equipar el molde con un mecanismo de desmoldeo de FRP tal como una espiga del expulsor o válvula de insuflación de aire (se refieren a la fig 3). Con un mecanismo tal, el FRP puede desmoldarse fácilmente sin esperar a que el molde se enfríe; esto es adecuado para la producción en serie. El mecanismo de desmoldeo puede ser cualquiera de las técnicas conocidas, además de la espiga del expulsor, la válvula de insuflación de aire o similares.

Procedimiento para producir FRP

Con referencia a las figuras se describe un procedimiento para producir FRP que usa el material de moldeo y el molde descritos anteriormente.

La fig. 1A es una vista que representa un estado de un material de moldeo situado en un molde antes de cerrar el molde. Los números presentados en la mayoría de las figuras de la realización representan respectivamente: 1 representa un molde hembra; 2, un molde macho; 3, una estructura de bordes de participación; 4, un orificio que puede abrirse y cerrarse; 5, una espiga (que se mueve hacia arriba o hacia abajo por aire); 6, una junta; 7, un borde de participación; A, una entrada de aire en un estado abierto; B, una entrada de aire en un estado cerrado. Al principio, el molde se calienta al menos hasta una temperatura de curado de una resina termoendurecible del material de moldeo, seguido por verter un material de moldeo en el molde.

Entonces, al cerrar el molde, el material de moldeo se presuriza para moldearse. La fig. 1B es una vista que representa un estado de molde cerrado. Como se muestra en la figura, con la resina termoendurecible casi sin fluir fuera del molde, el material de moldeo se presuriza para llenar completamente el molde.

ES 2 302 980 T3

En lo que respecta a lo anteriormente mencionado, un relleno curvado se produce principalmente por un exceso de flujo de la matriz de resina cuando el material preimpregnado que incluye fibra reforzada continua va a someterse al moldeo por compresión. Se encontró que la realización lograba buenos resultados por, con el fin de suprimir el flujo de resina, el uso de un material de moldeo en el que un área superficial lateral estaba próxima a un área superficial lateral del interior del molde (un área superficial lateral de FRP) cuando el molde se cierra; específicamente por una relación (S_1/S_2) de un área superficial lateral S_1 de un material de moldeo que impregna una resina termoendurecible en una fibra reforzada sustancialmente continua respecto a un área superficial lateral S_2 de dentro del molde que cuando está cerrado es de 0,8 a 1. Si S_1/S_2 es inferior a 0,8, el flujo de resina en el molde se vuelve turbulento, dando como resultado una tendencia a producir relleno curvado. Por otra parte, si S_1/S_2 es superior a 1, el margen del material de moldeo se desborda del molde para producir problemas de cierre del molde o escasez de material de moldeo en una pieza de moldeo acabada, o se produce el deterioro del alineamiento de fibras debido al plegado de materiales de moldeo. Un área superficial lateral es un área superficial de una de las dos caras sustancialmente iguales que constituyen la pieza de moldeo acabada que tiene básicamente el espesor de las mismas.

Si se requiere un FRP de calidad particularmente alta, se prefiere usar material de moldeo en el que el volumen y la altura estén próximos a los de la pieza de moldeo acabada (una forma del interior del molde cuando está cerrado). Cada volumen y espesor del material de moldeo que va a ponerse dentro del molde es respectivamente preferentemente del 100 al 120% de volumen y del 100 al 150% de espesor de la pieza de moldeo acabada.

Si el volumen del material de moldeo que va a ponerse dentro del molde es inferior al 100% de volumen de la pieza de moldeo acabada, el material de moldeo no se presuriza suficientemente. Por otra parte, no se prefiere si es superior al 120% porque el material de moldeo fluye fuera antes de que se obtenga la hermeticidad al aire.

No se prefiere si el espesor del material de moldeo es inferior al 100% del espesor del FRP, o superior al 150%, porque es difícil de presurizar uniformemente toda la superficie del material de moldeo. En este documento, el espesor del material de moldeo y el espesor de FRP significan respectivamente espesor promedio de los mismos.

En la realización, el molde anteriormente mencionado se requiere para someterse a precalentamiento igual o superior a la temperatura de curado de la resina termoendurecible. La temperatura de precalentamiento puede ser una temperatura opcional seleccionada según las condiciones de moldeo distintas de la composición o temperatura, siempre y cuando la temperatura opcional sea igual o superior a la temperatura de curado determinada por la composición de la resina termoendurecible.

En el procedimiento para producir el FRP de la realización, la presión para el moldeo por compresión no está particularmente limitada, pueden ser presiones de moldeos por compresión conocidos; pueden determinarse apropiadamente según la forma del FRP y similares.

Ejemplos

Las cuatro realizaciones de la presente invención se describen específicamente con los siguientes ejemplos.

Ejemplos de la primera realización

En los presentes ejemplos y ejemplos comparativos se usan los materiales representados por las siguientes abreviaturas. El tamaño promedio de partícula fue el valor medido por un procedimiento de dispersión por difracción láser. La presente realización no debería limitarse a los siguientes ejemplos.

Resina epoxi

EP828: fabricada por Japan Epoxy Resins CO., LTD, EPIKOTE 828 (nombre comercial registrado, resina epoxi de tipo bisfenol A, 120p/25°C)

EP807: fabricada por Japan Epoxy Resins CO., LTD, EPIKOTE 807 (nombre comercial registrado, resina epoxi de tipo bisfenol F, 30p/25°C)

EP604: fabricada por Japan Epoxy Resins CO., LTD, EPIKOTE 604 (nombre comercial registrado, resina epoxi de tipo glicidilamina)

N740: fabricada por Dainippon Ink and Chemicals Incorporated, EPICLON N-740 (resina epoxi de tipo fenol novolaca, semisólida)

YCDN701: fabricada por Tohto Kasei Co., Ltd., PHENOTOHTO YCDN701 (resina epoxi de tipo cresol novolaca)

FLEP 50: fabricada por Toray Thiokol, resina epoxi, nombre comercial registrado

EXA1514: fabricada por Dainippon Ink and Chemicals Incorporated, EPICLON EXA1514, resina epoxi de tipo bisfenol S

ES 2 302 980 T3

Compuesto de amina que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula del mismo

DDS: fabricado por Wakayama Seika SeikaCure-S (diaminodifenilsulfona, nombre comercial registrado, contenido de átomos de azufre 12,9% en masa)

BAPS: fabricado por Wakayama Seika Corporation, BAPS (4,4'-diaminodifenilsulfuro, contenido de átomos de azufre 7,4% en masa)

BAPS-M: fabricado por Wakayama Seika Corporation, BAPS-M (bis(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, contenido de átomos de azufre 7,4% en masa)

ASD: fabricado por Wakayama Seika Corporation, ASD (4,4'-diaminodifenilsulfuro, contenido de átomos de azufre 14,8% en masa)

TSN: fabricado por Wakayama Seika Corporation, TSN (o-tolidinsulfona, contenido de átomos de azufre 11,7% en masa)

Compuesto de urea

PDMU: fenildimetilurea (diámetro promedio de partícula 50 μm)

DCMU: 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diámetro promedio de partícula 50 μm)

Dicianamida

DICY7: diciandiamida (diámetro promedio de partícula 7 μm)

DICY15: diciandiamida (diámetro promedio de partícula 15 μm)

DICY1400: diciandiamida (diámetro promedio de partícula 20 μm)

Aditivo

PVF: fabricado por Chisso Corporation, Vinylec E (polivinilformal)

YP50: fabricada por Tohto Kasei Co., Ltd., PHENOTOHTO YP50

AEROSIL: fabricado por Japan AEROSIL, AEROSIL300

Procedimiento de evaluación

Usando la composición de resina de la realización, el material preimpregnado se produjo por el procedimiento descrito en lo sucesivo; se midieron el tiempo de gelificación, periodo utilizable y propiedades mecánicas del mismo. Los procedimientos de medición se representan del siguiente modo.

(1) Tiempo de gelificación

Se cortó una muestra de 2 mm cuadrados de un material preimpregnado, seguido por interponerla entre dos cubreobjetos. Éstos se pusieron en una placa de calentamiento que se controló a $130^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. El tiempo justo después de poner la muestra encima se fijó como el tiempo de inicio de la medición del tiempo de gelificación. El estado de la composición de resina epoxi se comprobó continuamente para medir la finalización del tiempo de gelificación presionando repetidamente un material preimpregnado con pinzas y similares, seguido por fijar el tiempo como tiempo de gelificación. En este documento, gelificación completa significa que el estado que presenta la composición de resina epoxi es de no fluidez cuando se presiona con pinzas.

(2) Periodo utilizable

Dejando un material preimpregnado en un secador a temperatura constante bajo $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ para observar cada día la capacidad adhesiva del material preimpregnado hasta que transcurrieron al menos 21 días; como periodo utilizable se definieron los días a los que se perdió la capacidad adhesiva (el material preimpregnado no se pega).

ES 2 302 980 T3

Propiedades mecánicas

- Se moldeó un material preimpregnado mediante un moldeo con bolsa de vacío para formar un material compuesto reforzado con fibras de placa plana de 200 mm de longitud $\times$ 200 mm de ancho $\times$ 150 mm de espesor. Las resistencias a la flexión a 0° y 90° de la placa plana se midieron según ASTM D 790.

Contenido de átomo de azufre

- Según la siguiente fórmula se obtuvo un contenido de átomos de azufre S, cuando el componente A no contenía átomos de azufre, siendo X la suma total de las partes en masa del componente A, componente C, componente D y aditivos añadidos, siendo Y la parte en masa del componente B-1 usado en la producción de una composición de resina epoxi, y siendo p el contenido de átomos de azufre (% en masa) en el componente B-1 usado en la producción de una composición de resina epoxi.

$$S (\% \text{ en masa}) = pY/(X+Y)$$

- Si el componente A contuvo un átomo de azufre, se midió directamente a partir de una composición de resina epoxi mediante el siguiente procedimiento de absorción atómica. Es decir, después de producirse una composición de resina epoxi, 50 mg de la composición de resina epoxi se descompusieron en disolución acuosa de ácido nítrico, seguido por dilución de la disolución con agua con iones intercambiados para conseguir una disolución de 50 ml y luego la disolución se usó como muestra para la medición.

- La concentración de átomos de azufre se midió de la muestra mediante el procedimiento de absorción atómica empleando el dispositivo de espectrometría de emisión de plasma de alta frecuencia (fabricado por Japan Jarrel Ash, ICAP-575 MK-II), (condiciones de medición; gas de plasma: 0,8 l/min, gas refrigerante: 16 l/min, gas portador: 0,48 l/min, longitud de onda de medida: 180,7 nm). La concentración de átomos de azufre en la disolución acuosa se obtuvo usando una curva de calibrado predeterminada, seguida por el cálculo de un contenido de átomos de azufre (% en masa) en la composición de resina epoxi a partir de la concentración de átomos de azufre.

Ejemplos 1 a 10

- Cada una de la composiciones de resina epoxi se preparó mediante mezclado para que fueran uniformes en la relación de composición mostrada en la tabla 1. La composición de resina epoxi se recubrió uniformemente mediante una máquina manual de recubrimiento por rodillos sobre un papel exfoliado con un peso de resina por unidad de área de 33,7 g/m² para formar una capa de resina. La capa de resina se pegó a ambos lados de la hoja de fibra de carbono fabricada por MITSUBISHI RAYON CO., LTD., (TR50S, elasticidad a la tracción: 240 GPa) unidireccionalmente estirada para tener un peso de fibra por unidad de área de la misma de 125 g/m², seguido por impregnar la composición de resina epoxi en la fibra de carbono mediante calentamiento y presionar con un laminador a 100°C y presión de línea de 2 kg/cm para formar un material preimpregnado que tiene un peso de fibra por unidad de área de la misma de 125 g/m² (siendo el contenido de resina del 35% en masa).

- Los tiempos de gelificación y periodos utilizables de materiales preimpregnados obtenidos de la composición de resina epoxi de los ejemplos 1 a 10 se evaluaron a 130°C; cada tiempo de gelificación fue igual o inferior a 200 segundos, respectivamente, y la capacidad adhesiva se retuvo respectivamente después de transcurrir 21 días del periodo utilizable; por consiguiente, se confirmaron los periodos utilizables iguales a o superiores a 21 días.

- Las propiedades del material compuesto de placa plana fueron superiores a 160 kg/mm² en resistencia a la flexión a 0° y 10 kg/mm² en resistencia a la flexión a 90°, que presentaron propiedades físicas favorables.

Ejemplos 11 a 20

- Excepto en que se prepararon mediante mezclado para que fueran uniformes en la relación de composición mostrada en la tabla 2, los materiales preimpregnados se produjeron y se evaluaron del mismo modo que se realizó en el ejemplo 1.

- Los materiales preimpregnados obtenidos de las composiciones de resina epoxi del ejemplo 11 a 20 también tuvieron un tiempo de gelificación respectivo igual o inferior a 200 segundos y se confirmó el periodo utilizable respectivo igual o superior a 21 días.

- Las propiedades del material compuesto de placa plana (propiedades físicas de la placa de FRP) fueron respectivamente superiores a 160 kg/mm² en resistencia a la flexión a 0° y 10 kg/mm² en resistencia a la flexión 90°, que presentaron propiedades físicas favorables.

ES 2 302 980 T3

Ejemplo 21

La resina epoxi como componente B y el componente de amina (DDS) de la composición mostrada en el ejemplo 21 de la tabla 3 se mezclaron a temperatura ambiente, seguido por calentamiento hasta 150°C para reaccionar parcialmente para ajustar la viscosidad de la misma a 90°C, que era de 30 a 90 poise (componente B-2). El reactivo, el componente A y los componentes C y D se mezclaron para ser uniformes en la relación de composición mostrada en el ejemplo 21 de la tabla 3 para preparar una composición de resina epoxi. La composición de resina epoxi se recubrió uniformemente mediante una máquina manual de recubrimiento por rodillos sobre un papel exfoliado con un peso de resina por unidad de área de 33,7 g/m² para formar una capa de resina. La capa de resina se pegó a ambos lados de la hoja de fibra de carbono fabricada por MITSUBISHI RAYON CO., LTD., (TR50S, elasticidad a la tracción: 240 GPa) unidireccionalmente estirada para tener un peso de fibra por unidad de área de la misma de 125 g/m², seguido por impregnar la composición de resina epoxi en la fibra de carbono mediante calentamiento y presionar con un laminador a 100°C y presión de línea de 2 kg/cm para formar un material preimpregnado que tiene un peso de fibra por unidad de área de la misma de 125 g/m² (siendo el contenido de resina del 35% en masa).

El tiempo de gelificación y el periodo utilizable del material preimpregnado obtenidos de la composición de resina epoxi de los ejemplos 21 se evaluó a 130°C; el tiempo de gelificación fue igual o inferior a 200 segundos respectivamente y la capacidad adhesiva se retuvo respectivamente después de transcurrir 21 días del periodo utilizable; por consiguiente, se confirmaron los periodos utilizables iguales a o superiores a 21 días.

Las propiedades del material compuesto de placa plana fueron superiores a 160 kg/mm² en resistencia a la flexión a 0° y 10 kg/mm² en resistencia a la flexión a 90°, que presentaron propiedades físicas favorables.

Ejemplos 22 a 31

La resina epoxi como componente A y el componente de amina (DDS) de la relación de composición mostrada en la tabla 3 se mezclaron a temperatura ambiente, seguido por calentamiento hasta 150°C para reaccionar parcialmente para ajustar la viscosidad de la misma a 90°C, que era de 30 a 90 poise. Excepto el reactivo, el componente B y componente C se mezclaron para ser uniformes en la relación de composición mostrada en la tabla 3, los materiales preimpregnados se produjeron y se evaluaron en el modo mismo realizado en el ejemplo 21.

Los materiales preimpregnados obtenidos de las composiciones de resina epoxi del ejemplo 22 a 31 también tuvieron tiempos de gelificación respectivos iguales a o inferiores a 200 segundos y se confirmó el periodo utilizable respectivo igual o superior a 21 días.

Las propiedades del material compuesto de placa plana fueron superiores a 160 kg/mm² en resistencia a la flexión a 0° y 10 kg/mm² en resistencia a la flexión a 90°, que presentaron propiedades físicas favorables.

Ejemplos 32 a 45

La resina epoxi como componente A y el componente de amina de las composiciones mostradas en la tabla 4 se mezclaron a temperatura ambiente, seguido por calentamiento hasta 150°C para reaccionar parcialmente para ajustar la viscosidad de la misma a 90°C, que era de 30 a 90 poise. Excepto el reactivo, el componente B y componente C se mezclaron para ser uniformes en la relación de composición mostrada en la tabla 4, los materiales preimpregnados se produjeron y se evaluaron en el mismo modo realizado en el ejemplo 21.

Los materiales preimpregnados obtenidos de las composiciones de resina epoxi de los ejemplos 32 a 45 también tuvieron tiempos de gelificación respectivos iguales a o inferiores a 200 segundos y se confirmó el periodo utilizable respectivo igual o superior a 21 días.

Ejemplos comparativos 1 a 8

Excepto en que se mezclaron para ser uniformes en la relación de composición mostrada en la tabla 5, los materiales preimpregnados se produjeron y se evaluaron en el mismo modo realizado en el ejemplo 1.

En lo que respecta a los resultados, los casos, excepto los ejemplos comparativos 2, 4 y 6, fueron respectivamente superiores a 200 segundos en el tiempo de gelificación de los mismos, o no completaron el curado de los mismos en varias horas. Aunque los ejemplos comparativos 2, 4 y 6 desarrollan una rápida capacidad de curado tal como igual o inferior a 200 segundos en el tiempo de gelificación de los mismos, sus periodos utilizables fueron cortos tales como iguales a o inferiores a 5 días.

ES 2 302 980 T3

Ejemplos comparativos 9 a 10

Excepto en que se mezclaron para ser uniformes en la relación de composición mostrada en la tabla 3, los materiales preimpregnados se produjeron y se evaluaron en el mismo modo realizado en el ejemplo 21.

En lo que respecta a los resultados, los ejemplos comparativos 9 y 10 que no contenían dicianidamida, aún cuando estuvieron compuestos por la misma cantidad de agentes de curado en suma de los mismos que aquellos del ejemplo 21 o el ejemplo 24, sólo produjeron materiales compuestos de placa plana en los que la resistencia a la flexión a 0° era aproximadamente un 10% inferior a la de los materiales compuestos de placa plana producidos en cada ejemplo. Además, en el ejemplo comparativo 10, el periodo utilizable de materiales preimpregnados producidos fue corto tal como de igual o inferior a 5 días.

Como se describe en detalle anteriormente, las composiciones de resina epoxi de la realización pueden curarse en poco tiempo a temperatura relativamente baja. Por consiguiente, el efecto obtenido es que los materiales preimpregnados obtenidos usando la composición de resina epoxi tienen un periodo utilizable suficiente bajo conservación a temperatura ambiente, y que el material compuesto obtenido de los materiales preimpregnados desarrolla excelentes propiedades mecánicas. Además, usando los materiales preimpregnados, el tiempo de procesamiento puede reducirse en el moldeo del material compuesto reforzado con fibras, dando como resultado el haber probado que es posible la producción a bajo coste.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Componente	Nombre de la resina	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 44	Ejemplo 45
Componente A [partes en masa]	Resina epoxi	Ep828 Ep807 N740 FLEP50 EXA1514	86 84	84	82	78	68	86	68	70	61		33
Componente B [partes en masa]	Compuesto de amina que tiene átomo de azufre	DDS BAPS BAPS-M ASD TSN	2 4	4	6	10	20	2	20	20	20	10	10
Componente C [partes en masa]	Compuesto de urea	PDMU DCMU	5 5	5	5	5	5	5	5	3	12	10	10
Componente D [partes en masa]	Diciandiamida	DICY1400 DICY15 DICY7	7 7 7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Aditivo [partes en masa]		Vinylec E YP50 AEROSIL300											
Contenido de átomos de azufre (%)		0,26	0,52	0,77	1,29	2,58	0,26	2,58	6,98	2,58	2,58	6,5	6,1
Tiempo de gelificación (s)		190	170	160	155	150	190	155	130	170	160	190	190
Período utilizable	Día	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >
Propiedad mecánica	Ensayo de flexión a 0° (kg/mm)	168	173	175	170	172	171	164	163	170	175	167	170
	Ensayo de flexión a 90° (kg/mm)	12,6	12,4	12,4	12,3	13,9	13,1	13,7	13,5	14,5	14,5	13,5	14,0

Tabla 2

Componente	Nombre de la resina	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Componente A	Ep828					77	77	77	77	77	
	Ep807	58									
	N740		70								
	YCDN701			70							
Componente B	Ep604				70						54
	DDS	20				10					30
	BAPS		20	20	20		10				
	BAPS-M							10			
	ASD								10		
Componente C	TSN									10	
	PDMU		5	5	5						5
	DCMU	15				5	5	5	5	5	
	DICY1400	7									
Componente D	DICY15		5	5	5	5	5				
	DICY7							5	5	5	5
	Vinylec E					3	3	3			3
	YP50								3	3	
Aditivo	AEROSIL300										3
	Contenido de átomos de azufre (%)	2,58	1,48	1,48	1,48	1,29	1,29	1,29	1,48	1,17	3,87
	Tiempo de gelificación (s)	155	180	170	155	165	170	176	175	180	160
	Periodo utilizable	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >
Propiedad mecánica	Día	168	166	164	164	168	171	165	167	166	172
	Ensayo de flexión a 0° (kg/mm)										
	Ensayo de flexión a 90° (kg/mm)	12,4	12,1	12,5	12,4	12,5	12,7	12,5	12,2	12,3	12,9

Tabla 3

Componente	Nombre de la resina	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Componente A	Ep828	5	5	5	5	5							5	
	Ep807						5	5	5	5	5	5		5
	N740													
	YCDN701													
Componente B-2	Ep604													
	Ep828	81	79	77	73	63							77	
	Ep807						81	63	29	65	56	53		56
	N740													
Componente C	YCDN701													
	Ep604													
	DDS	2	4	6	10	20	2	20	54	20	20	20	6	20
	BAPS													
Componente D	BAPS-M													
	ASD													
	TSN													
	PDMU	5	5	5	5	5							5	
Aditivo	DCMU						5	5	5	3	12	15		12
	DICY1400									7	7	7		
	DICY15						7	7	7					
	DICY7	7	7	7	7	7								
Resultado de la evaluación	Vinylec E													
	YP50													
	AEROSIL300													
Propiedad mecánica	Contenido de átomos de azufre (%)	0,26	0,52	0,77	1,29	2,58	0,26	2,58	6,98	2,58	2,58	2,58	0,77	2,58
	Tiempo de gelificación (s)	185	165	150	150	140	180	145	100	145	150	145	230	225
	Periodo utilizable	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	4
	Ensayo de flexión a 0° (kg/mm)	175	172	172	169	168	171	166	168	174	168	169	150	155
Propiedad mecánica	Ensayo de flexión a 90° (kg/mm)	13,1	12,9	12,3	12,5	12,7	12,6	12,4	12,4	12,9	13,2	12,5	10,0	10,0

Tabla 4

Componente	Nombre de la resina	Ejemplo 32	Ejemplo 33	Ejemplo 34	Ejemplo 35	Ejemplo 36	Ejemplo 37	Ejemplo 38	Ejemplo 39	Ejemplo 40	Ejemplo 41	Ejemplo 42	Ejemplo 43
Componente A	Ep828				5	5	5	5	5		5	5	5
	Ep807												
	N740	5											
	YCDN701		5										
Componente B-2	Ep604			5					5				
	Ep828				72	72	72	72			75	68	63
	Ep807	65											
	N740		65										
	YCDN701			65									
	Ep604								49				
	DDS				10				30	10	10	10	10
	BAPS	20	20	20		10							
	BAPS-M						10						
	ASD							10					
Componente C	TSN							10					
	PDMU	5	5	5					5	3	10	15	
	DCMU				5	5	5	5	5				
Componente D	DICY1400												
	DICY15	5	5	5	5	5							
	DICY7						5	5	5	7	7	7	7
	Vinylec E				3	3	3		3				
	YP50							3	3				
Aditivo	AEROSIL300												
Contenido de átomos de azufre (%)		2,58	2,58	2,58	1,29	1,29	1,29	1,29	2,58	1,29	1,29	1,29	1,29
Tiempo de gelificación (s)		170	160	145	160	160	170	175	150	180	160	160	140
Periodo utilizable	Día	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >	21 >
Propiedad mecánica	Ensayo de flexión a 0° (kg/mm)	164	172	175	170	172	164	169	168	177	172	175	173
	Ensayo de flexión a 90° (kg/mm)	12,2	12,4	12,3	11,9	12,6	12,4	12,3	12,7	12,0	13,1	12,8	12,9

Tabla 5

Componente	Nombre de la resina	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Componente A	Ep828	87	33					75	70
	Ep807			72,1	57	72,1	57		
Componente B-1	DDS	1	55	20	20			20	20
	BAPS								
	BAPS-M								
	ASD					20	20		
	TSN								
Componente C	PDMU	5	5	0,9	16				
	DCMU					0,9	16	5	10
Componente D	DICY1400	7	7	7	7				
	DICY15					7	7		
	DICY7								
Contenido de átomos de azufre (%)		0,13	7,10	2,58	2,58	2,96	2,96	2,58	2,58
Tiempo de gelificación (s)		250	170	-	160	-	160	250	250
Propiedad mecánica	Periodo utilizable	21 >	5	21 >	4	21 >	4	21 >	21 >
	Ensayo de flexión a 0° (kg/mm)	155	173	168	159	169	161	164	163
	Ensayo de flexión a 90° (kg/mm)	12,0	12,3	12,4	12,3	12,2	13,1	13,7	13,5

"-" en la fila de tiempo de gelificación significa que la resina epoxi no gelificó.

ES 2 302 980 T3

Ejemplos de la segunda realización

La segunda realización se describe en detalle con referencia a los ejemplos. La realización no debería limitarse a los siguientes ejemplos.

Como materiales de partida para la composición de resina termoendurecible se prepararon las siguientes resinas epoxi y agentes de curado.

Resina epoxi

EP828:

fabricada por Japan Epoxy Resins CO., LTD., resina epoxi de tipo bisfenol A de tipo líquido, "EPIKOTE828 (nombre comercial registrado)"

EP1009:

fabricada por Japan Epoxy Resins CO., LTD, resina epoxi de tipo bisfenol A de tipo sólido, "EPIKOTE1009 (nombre comercial registrado)"

AER4152:

fabricada por Asahi Kasei Corporation, resina epoxi, "Araldite AER4152 (nombre comercial registrado)"

N740:

fabricada por Dainippon Ink and Chemicals Incorporated, resina epoxi de tipo fenol novolaca, "EPICLON N740 (nombre comercial registrado)"

Agente de curado

HX3722:

fabricado por Asahi Kasei Corporation, agente de curado latente de tipo microcápsula, "Novacure HX3722 (nombre comercial registrado)"

FXE1000:

fabricado por FUJI KASEI KOGYO CO., LTD., agente de curado latente para resina epoxi, "FUJICURE FXE1000"

PDMU:

fabricado por PTI Japan LTD., fenildimetilurea, "OMICURE94 (nombre comercial registrado)"

DCMU:

fabricado por HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD., 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea, "DCMU99"

Dicy:

fabricado por Japan Epoxy Resins CO., LTD., dicianidamida, "Dicy7"

2P4MZ:

fabricado por SHIKOKU CORPORATION, 2-fenil-4-metilimidazol

ES 2 302 980 T3

Medición de la viscosidad

Dispositivo: fabricado por Rheometrix, RDS-200

5 Modo de medición: placas paralelas (25 mm de ϕ , espacio de 0,5 mm)

Frecuencia: 1 Hz

10 Temperatura de endurecimiento: aumentando desde 50°C a una tasa de 10°C/minuto, la viscosidad isotérmica se midió después de haber alcanzado 120°C.

15 Datos medidos: viscosidad a 50°C, tiempo que la viscosidad supera 10^2 Pa·s después de haber alcanzado 120°C. En los ejemplos se ha confirmado que la viscosidad después de haber alcanzado 120°C en cada composición de resina termoendurecible era igual o inferior a 10^1 Pa·s.

Aumento de la viscosidad después de 30°C $\times$ 3 semanas

20 Recogida de muestra de una composición de resina termoendurecible justo después de haberse preparado, seguido por medición de la viscosidad η_0 a 50°C mediante el procedimiento de medición de la viscosidad descrito anteriormente; la misma composición de resina termoendurecible se dejó reposar en un secador a 30°C durante 3 semanas para proporcionar histéresis térmica, seguido por medición de la viscosidad del mismo modo para obtener la viscosidad η_1 a 50°C. El aumento de la viscosidad se obtuvo de η_0/η_1 .

Preparación del material preimpregnado

25 Calentamiento de una composición de resina termoendurecible hasta 50°C para disminuir la viscosidad de la misma, seguido por preparación de un película de fusión en caliente recubriéndola finamente sobre un papel exfoliado; 30 y luego impregnando lo resultante en una fibra de carbono tejida fabricada por MITSUBISHI RAYON CO., LTD. TR3110 para obtener un material preimpregnado. La cantidad de resina contenida se ajustó al 30% en masa.

Moldeo

35 Laminado de la capa 11 de material preimpregnado en la misma dirección, seguido por moldeo usando un molde que tiene un borde de participación mediante un dispositivo de prensado con calentamiento a presión de moldeo de 2 MPa. El espesor de la placa moldeada fue de aproximadamente 2 mm.

Medición de propiedades mecánicas

40 Se llevó a cabo un ensayo de flexión según ASTM D790 empleando una máquina de ensayo universal fabricada por Instron Corporation y se llevó a cabo un ensayo de cizalladura entre capas (ILSS) según ASTM D2344.

Ejemplos 46 a 50

45 Después de preparar una composición de resina termoendurecible en la composición mostrada en la tabla 6 se midieron una viscosidad a 50°C y una viscosidad a 50°C después de 30°C $\times$ 3 semanas. Se midió el tiempo que la viscosidad había superado 10^2 Pa·s después de haber alcanzado 120°C. Se evaluó la producción de un material preimpregnado y la capacidad de manipulación del mismo mediante impresión táctil. Aquellas para las que la adhesividad y capacidad de drapeado era adecuada para una manipulación fácil se representaron con “O” y aquellas que eran difíciles de manipular se representaron con “X”. Después de dejarse reposar el material preimpregnado preparado durante 55 30°C $\times$ 3 semanas, la capacidad de manipulación del mismo se evaluó del mismo modo. Además, el material preimpregnado se moldeó por el procedimiento descrito anteriormente. El moldeo se llevó a cabo en tres condiciones de 120°C $\times$ 15 minutos, 120°C $\times$ 10 minutos y 140°C $\times$ 4 minutos, seguido por medición de las propiedades mecánicas para cada condición. Los resultados también se presentaron en la tabla 6. Las composiciones de resina termoendurecible representadas en los ejemplos fueron buenas en tanto la capacidad de manipulación del material preimpregnado 60 justo después de la preparación como en la capacidad de manipulación del material preimpregnado después de haber transcurrido a 30°C durante 3 semanas después de la preparación. El aspecto de la superficie después del moldeo era bueno y las propiedades mecánicas también fueron favorables.

ES 2 302 980 T3

Ejemplo comparativo 13

Caso de viscosidad baja a 50°C

- 5 Se preparó una composición de resina termoendurecible en la composición mostrada en la tabla 7. Debido a que la viscosidad a 50°C era inferior a 5×10^1 Pa·s, justo después de la preparación el material preimpregnado era demasiado adhesivo y pegajoso para manipular.

10 Ejemplo comparativo 14

Caso de viscosidad alta a 50°C

- 15 Se preparó una composición de resina termoendurecible en la composición mostrada en la tabla 7. Debido a que la viscosidad a 50°C era superior a 1×10^4 Pa·s, la composición de resina termoendurecible era demasiado dura para laminar.

Ejemplo comparativo 15

- 20 *Caso de aumento de la viscosidad superior a dos veces después de $30^\circ\text{C} \times 3$ semanas*

- 25 Se preparó una composición de resina termoendurecible en la composición mostrada en la tabla 7. La composición de resina termoendurecible después de transcurrir $30^\circ\text{C} \times 3$ semanas era demasiado dura para medir la viscosidad de la misma. Aunque la capacidad de manipulación del material preimpregnado justo después de la preparación era buena, el estado después de dejarse reposar durante 3 semanas era muy duro como si se le hubiera interrumpido la duración.

Ejemplo comparativo 16

- 30 *Caso de tiempo en el que ha alcanzado 10^6 Pa·s a 120°C superior a 1000 segundos*

- 35 Se preparó una composición de resina termoendurecible en la composición mostrada en la tabla 7. Debido a que el tiempo en el que se alcanzó 10^6 Pa·s a 120°C era largo, tal como 1300 segundos, es claramente inferior en capacidad de curado para los ejemplos. Se representó como “inmedible” debido a que no se rompió en un ensayo de flexión.

- 40 Como se describe anteriormente, la composición de resina termoendurecible de la realización puede proporcionar una composición de resina termoendurecible adecuada para una matriz de resina para un material preimpregnado que puede retener la capacidad de manipulación a temperatura ambiente, larga duración a temperatura ambiente y propiedades favorables después del moldeo, y tiene el moldeo a alta velocidad requerido para aplicaciones industriales.

- 45 Como se describe anteriormente, el material preimpregnado de la realización permite el moldeo a alta velocidad requerido para aplicaciones industriales, reteniendo la capacidad de manipulación a temperatura ambiente, larga duración a temperatura ambiente y propiedades favorables después del moldeo.

- Por consiguiente, se ha probado que cualquiera de las composiciones de resina termoendurecible, material preimpregnado y el procedimiento para producir FRP de la realización son muy adecuados para moldeo a alta velocidad y contribuyen al ahorro de costes para el moldeo, que ha sido el mayor inconveniente de FRP.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla 6

			Ejemplo 46	Ejemplo 47	Ejemplo 48	Ejemplo 49	Ejemplo 50
Composición							
	Ep828	partes	40	40	60	60	60
	Ep1009	partes	20	20	20	20	20
	AER4152	partes			20	20	20
	N740	partes	40	40			
	FXE1000	partes	5				
	HX3722	partes				5	10
	Dicy	partes	5	5	5	5	5
Viscosidad a 50°C	DCMU	partes		15			
	PDMU	partes	5		10	5	5
		Pa·s	350	380	280	260	230
	Capacidad de manipulación del material preimpregnado justo después de la preparación	O/X	0	0	0	0	0
	Aumento de la viscosidad después de 30°C × 3 semanas	veces	1,5	1,7	1,4	1,4	1,5
	Capacidad de manipulación del material preimpregnado después de transcurrir 3 semanas después de la preparación	O/X	0	0	0	0	0
	Tiempo al que se alcanza 10 ⁶ Pa·s a 120°C	s	530	950	900	780	520
	Resistencia a la flexión del moldeo de 120°C × 15 minutos	MPa	1200	1100	1100	1200	1200
Mismo ILSS		MPa	74	72	73	73	73
Resistencia a la flexión del moldeo de 120°C × 10 minutos		MPa	1100	770	820	950	1200
Mismo ILSS		MPa	74	65	68	70	74
Resistencia a la flexión del moldeo de 140°C × 5 minutos		MPa	1200	1200	1200	1200	1200
Mismo ILSS		MPa	75	73	74	72	74

Tabla 7

			Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16
Composición	Ep828	partes	50	30	40	60
	Ep1009	partes	10	40	20	20
	AER4152	partes				20
	N740	partes	40	30	40	
	FXE1000	partes	5	5		
	HX3722	partes	5	5	5	5
	Dicy	partes	5	5		7
	PDMU	partes			5	
Viscosidad a 50°C	2P4MZ	partes	5		10	5
		Pa·s	45	15000	340	270
	Capacidad de manipulación del material preimpregnado justo después de la preparación	O/X	X		O	O
	Aumento de la viscosidad después de 30°C x 3 semanas	veces	1,3		∞	1,4
	Capacidad de manipulación del material preimpregnado después de transcurrir 3 semanas después de la preparación	O/X	O		X	O
	Tiempo al que se alcanza 10 ⁶ Pa·s a 120°C	s	620		960	1300
	Resistencia a la flexión del moldeo de 120°C x 15 minutos	MPa	1200		1100	Inmedible
	Mismo ILSS	MPa	73		72	35
	Resistencia a la flexión del moldeo de 120°C x 10 minutos	MPa	1200		780	Inmedible
	Mismo ILSS	MPa	72		66	22
	Resistencia a la flexión del moldeo de 140°C x 5 minutos	MPa	1100		1200	Inmedible
	Mismo ILSS	MPa	74		73	42

Ejemplos de la tercera realización

La tercera realización se describe en detalle con referencia a los siguientes ejemplos. La realización no debería limitarse a los siguientes ejemplos.

Ejemplo de composición de resina (1)

Los ejemplos 1 a 20 representados en la primera realización cumplen las condiciones requeridas por la realización. La primera realización estableció que los ejemplos 1 a 20 presentaron un resultado excelente, la exposición ha probado que las composiciones de resina epoxi y materiales preimpregnados proporcionados por la realización tienen excelentes propiedades. Por otra parte, los ejemplos comparativos 1 a 8 representados en la primera realización no cumplen las condiciones requeridas por la realización. Por tanto, se ha probado que ninguno de los ejemplos comparativos 1 a 8 puede presentar excelentes propiedades de los ejemplos 1 a 20.

Ejemplo 51

La composición de resina epoxi obtenida en el ejemplo 3 de la primera realización se recubrió uniformemente mediante una máquina manual de recubrimiento por rodillos sobre un papel exfoliado con un peso de resina por unidad de área de 26,8 g/m² para formar una capa de resina. La capa de resina se adhirió a ambos lados de la hoja de fibra de carbono fabricada por MITSUBISHI RAYON CO., LTD., (TR50S, elasticidad a la tracción: 240 GPa) unidireccionalmente estirada para tener un peso de fibra por unidad de área de la misma de 125 g/m², seguido por impregnar la composición de resina epoxi en la fibra de carbono mediante calentamiento y presionar con un laminador a 100°C y una presión de línea de 2 kg/cm para formar un material preimpregnado que tiene un peso de fibra por unidad de área de la misma de 125 g/m² (siendo el contenido de resina del 30% en masa).

Por separado, la composición de resina epoxi obtenida en el ejemplo 3 se recubrió uniformemente mediante una máquina manual de recubrimiento por rodillos sobre un papel exfoliado con un peso de resina por unidad de área de 164 g/m² para formar una capa de resina. La capa de resina se adhirió sobre el lado de la fibra de carbono tejida TR3110 fabricada por MITSUBISHI RAYON CO., LTD., (que era un material textil (peso por unidad de área del mismo de 200 g/m²) de TR30S3L (número de filamentos de 3000 líneas) tafetán tejido en una densidad del tejido de 12,5 línea/pulgada), seguido por impregnar la composición de resina epoxi en la fibra de carbono mediante calentamiento y presionar con un laminador a 100°C y una presión de línea de 2 kg/cm para formar un material preimpregnado de tela que tiene un peso de fibra por unidad de área de la misma de 200 g/m² (siendo el contenido de resina del 45% en masa).

Corte del material preimpregnado y el material preimpregnado de tela en un tamaño de 200 × 200 mm, seguido por laminado de un total de 16 láminas de material preimpregnado en un modo de dirección de fibras de las mismas que es 0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°, seguido por laminado de una hoja del material preimpregnado de tela sobre ella (en la capa de 0°) para preparar un material compuesto laminado de material preimpregnado.

Se calentó un molde de 220 × 220 mm hasta 130°C. Debido a que una pieza de junta hecha de caucho butílico de tamaño 10 mm de ancho y 3 mm de espesor se coloca en forma de L sobre dos bordes de los cuatro bordes del mismo, la cara útil del molde era 210 × 210 mm.

El material compuesto laminado de material preimpregnado previamente preparado se colocó sobre la cara utilizable del molde separada respectivamente 5 mm de los bordes del molde y la junta de caucho butílico. Entonces, el molde se cerró instantáneamente, seguido por someterse a presión de 10 kg/cm² durante 15 minutos para obtener una placa de FRP.

Se recortaron opcionalmente 3 trozos de muestra de 30 × 30 mm de la placa de FRP, seguido por obtener un contenido en volumen de fibra de carbono (procedimiento de Arquímedes); los resultados fueron del 60,6% en volumen en promedio. El contenido de resina fue del 30,9% en peso, que se calculó usando los valores de densidad de la matriz de resina de 1,25 y densidad promedio de fibra de carbono de 1,82.

Aunque aquí y allí sobre la placa de FRP obtenida se encontraron desigualdades producidas por defectos en la superficie del molde, la rugosidad promedio de la línea central en la parte que no tenía desigualdades se midió por el procedimiento y el dispositivo descrito en la descripción detallada; el resultado de la medición fue 0,27 μm.

Como se describe anteriormente, se ha probado que la realización puede proporcionar una placa de FRP usada adecuadamente como placas para carcasas para maquinaria de transporte y aparatos industriales y un material preimpregnado usado adecuadamente para obtener el FRP.

Ejemplos de la cuarta realización

La cuarta realización se describe en detalle del siguiente modo con referencia a los ejemplos. La realización no debería limitarse a los siguientes ejemplos.

ES 2 302 980 T3

Ejemplo 52

Con el fin de mantener hermético al aire el interior de un molde, la estructura de bordes de participación (se refiere a la fig. 2) se empleó en la parte en la que el molde superior y el molde inferior se ponen en contacto cuando el molde está cerrado, en la que el área superficial que excluye la parte de espesor de la parte de FRP del molde inferior era de 900 cm²; tanto los moldes superiores como inferiores se calentaron hasta 140°C.

Para preparar un material de moldeo, una lámina de material preimpregnado TR390E125S (fabricado por MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), en la que la lámina de material preimpregnado se impregnó con una composición de resina epoxi en una fibra de carbono unidireccional, se cortó en un tamaño de 285 × 285 mm; y luego 18 hojas de las hojas cortadas se laminaron en un modo de dirección de fibras alineadas siendo cada hoja alternativamente 0° o 90° una después de la otra; la capa resultante tenía un espesor de 2 mm, volumen total de 162 cm³ y un área superficial lateral de 812 cm². La relación S_1/S_2 de la misma fue $812/900 = 0,9$. La resina epoxi usada para la hoja de material preimpregnado TR390E125S era una composición de resina epoxi correspondiente a la composición de resina epoxi de la primera realización producida por el siguiente procedimiento. “Se hizo reaccionar una mezcla de Ep828 y DDS (relación 92:8 en masa) a 150°C para obtener una composición de resina, seguido por la adición de 100 partes en masa de la composición de resina resultante con 15 partes en masa de Ep828, 6 partes en masa de PDMU y 9 partes en masa de dicianidamida, y luego se mezcló para ser uniforme para obtener una composición de resina epoxi”.

El material de moldeo descrito anteriormente se puso en el molde inferior, justo seguido por bajar el molde superior para cerrar el molde y someterlo a presión de $9,8 \times 10^2$ kPa durante 10 minutos; después de esto, el molde se abrió para desmoldar una pieza de moldeo acabada (espesor de 1,6 mm, volumen de 144 cm³) mediante una espiga del expulsor equipada mientras que se mantenía la temperatura del molde a 140°C. La pieza de moldeo acabada no tenía poros u oquedades en ninguna de las caras delanteras y traseras y la sección y era de aspecto excelente.

Ejemplo 53

Como material de moldeo se empleó un material de moldeo (espesor total de 4 mm, volumen total de 325 cm³) que se adhirió al material de moldeo usado en el ejemplo 1 y una fibra de carbono que contenía la resina epoxi SMC Lytex4149 (fabricada por QUANTUM COMPOSITES) (siendo una superficie lateral, excluyendo la parte del espesor, de 812 cm²). La relación S_1/S_2 de la misma fue 0,9.

El material de moldeo descrito anteriormente se puso en el molde inferior, justo seguido por bajar el molde superior para cerrar el molde y someterlo a presión de $3,0 \times 10^3$ kPa durante 10 minutos; después de esto, el molde se abrió para desmoldar una pieza de moldeo acabada (espesor de 3,2 mm, volumen de 288 cm³) mediante una espiga del expulsor equipada mientras que se mantenía la temperatura del molde a 140°C. La pieza de moldeo acabada era un producto a un nivel que no tenía problemas en la superficie, aspecto y en propiedad física.

Como se describe anteriormente, se ha probado que el procedimiento para producir el FRP de la realización puede obtener un FRP que incluye fibra reforzada sustancialmente continua y que tiene alta resistencia y excelente diseño, mientras se emplea un procedimiento de moldeo por compresión que es adecuado para la producción en serie.

Ejemplo comparativo 17

Excepto para uso como material de moldeo, un material laminado se formó cortando una hoja de material preimpregnado TR390E125S (fabricado por MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) en un tamaño de 250 × 250 mm, que se impregnó con una resina epoxi en una fibra de carbono unidireccional, y luego laminando 24 hojas de las hojas cortadas en un modo de dirección de fibras alineadas siendo cada hoja alternativamente 0° o 90° una después de la otra; la capa resultante tenía un espesor de 2,6 mm, volumen total de 162 cm³ y un área superficial lateral de 625 cm²; el moldeo se llevó a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 1. S_1/S_2 de la misma fue $625/900 = 0,7$.

La pieza de moldeo acabada tenía graves alteraciones del alineamiento de fibras, especialmente en la circunferencia exterior, debido al flujo de resina durante el procedimiento de moldeo.

Ejemplo comparativo 18

Excepto para uso como material de moldeo, un material laminado se formó cortando una hoja de material preimpregnado TR390E125S (fabricado por MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) en un tamaño de 320 × 320 mm, que se impregnó con una resina epoxi en una fibra de carbono unidireccional, y luego laminando 14 hojas de las hojas cortadas en un modo de dirección de fibras alineadas siendo cada hoja alternativamente 0° o 90° una después de la otra; la capa resultante tenía un espesor de 1,6 mm, volumen total de 162 cm³ y un área superficial lateral de 1024 cm²; el moldeo se llevó a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 1. La relación S_1/S_2 de la misma fue $1024/900 = 1,1$.

Debido a que las fibras reforzadas que constituían el material de moldeo se salieron del molde, la alteración del alineamiento de fibras se produjo por fibras estiradas. Por consiguiente, la pieza de moldeo acabada obtenida tuvo un aspecto poco deseado y la superficie de la misma no era lisa.

Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar índice cuantitativo, y proporciona fácilmente un material preimpregnado superior que es posible curar en poco tiempo a una temperatura relativamente baja que tiene excelentes propiedades mecánicas y es posible conservarlo durante un largo periodo a temperatura ambiente, y un FRP que es de peso ligero, de alta resistencia y de alta rigidez. Éstos pueden aplicarse ampliamente desde aplicaciones deportivas y de tiempo libre hasta aplicaciones industriales tales como automóviles, aviones y similares.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una pieza de moldeo de material compuesto reforzado con fibras que comprende:

(i) ajustar preliminarmente la temperatura de un molde que tiene un área superficial lateral S_2 a la temperatura de curado de una resina termoendurecible o superior;

(ii) poner un material de moldeo de una fibra reforzada sustancialmente continua impregnada con la resina termoendurecible y que tiene un área superficial lateral S_1 dentro del molde ajustado a la temperatura;

(iii) cerrar el molde

(iv) llenar todo el interior del molde con un material de moldeo; y

(v) realizar el moldeo por compresión tal que S_1/S_2 es 0,8-1.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de moldeo en la etapa (ii) tiene un volumen del 100-120% y un espesor del 100-150% basado en el volumen y el espesor, respectivamente, de la pieza de moldeo acabada.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que en la etapa (iv) el molde se somete a desgasificación cuando está lleno del material de moldeo.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la pieza de moldeo de material compuesto reforzado con fibras se desmolda sin disminuir la temperatura del molde.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el molde tiene un mecanismo para desmoldar la pieza de moldeo de material compuesto reforzado con fibras.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina termoendurecible es una composición de resina epoxi.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra reforzada es una fibra de carbono.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de moldeo en la etapa (ii) comprende un material de fibra reforzada cortada impregnado con una resina termoendurecible laminada sobre al menos una superficie lateral de la fibra reforzada sustancialmente continua impregnada con la resina termoendurecible.

FIG. 1A

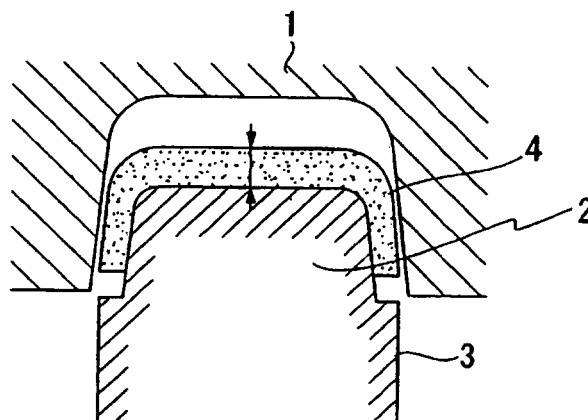


FIG. 1B

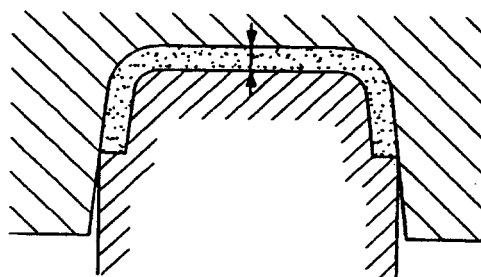


FIG. 2

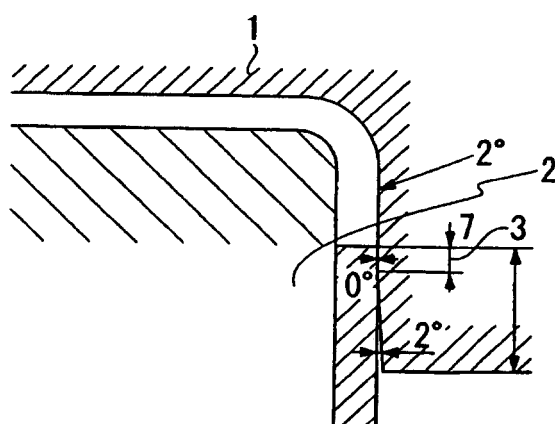


FIG. 3

