

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 333**

51 Int. Cl.:
B29B 11/16 (2006.01) **B29C 70/46** (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01) **B29C 70/54** (2006.01)
B32B 5/28 (2006.01) **B29C 70/22** (2006.01)
B29K 105/08 (2006.01) **B29C 70/34** (2006.01)
B29L 7/00 (2006.01)
B29C 70/08 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
B32B 27/42 (2006.01)
B29B 15/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03765331 .8**
96 Fecha de presentación: **18.07.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1541312**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Preimpregnado, material intermedio para moldeado de FRP, y procedimientos de producción para el mismo, y procedimientos de producción para material compuesto reforzado con fibras**

30 Prioridad:
18.07.2002 JP 2002210123
12.08.2002 JP 2002234861
18.09.2002 JP 2002271850
05.12.2002 JP 2002353759
10.03.2003 JP 2003063166

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

73 Titular/es:
MITSUBISHI RAYON CO., LTD.
6-41, KONAN 1-CHOME, MINATO-KU
TOKYO 108-8506, JP

72 Inventor/es:
GOTO, Kazuya;
KOGA, Kazuki;
SAITOU, Tadayoshi;
ITO, Akihiro;
TAKANO, Tsuneo y
WAKABAYASHI, Kouki

74 Agente/Representante:
Fúster Olaguibel, Gustavo Nicolás

ES 2 387 333 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preimpregnado, material intermedio para moldeo de FRP, y procedimientos de producción para el mismo, y procedimientos de producción para material compuesto reforzado con fibras.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un preimpregnado (o *prepreg*) que sirve como material intermedio para el moldeo de FRP.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 Los materiales compuestos reforzados con fibras (en lo sucesivo, también abreviados como FRP) son ligeros, al tiempo que ofrecen una alta resistencia y gran rigidez, y, por consiguiente, son muy usados en diversas aplicaciones, desde deportes y ocio, hasta aplicaciones industriales tales como vehículos y aeronaves. En los últimos años, con la bajada en el coste de la fibra de carbono, también se ha extendido dentro de las aplicaciones industriales el uso de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono (en lo sucesivo, abreviados como CFRP), que son incluso más ligeros y ofrecen niveles aún más elevados de resistencia y rigidez.

15 Entre estas potenciales aplicaciones industriales, los CFRP usados para elementos estructurales pertenecientes a cajas de trenes y armazones de aeronaves se producen típicamente mediante moldeo en autoclave, usando un material intermedio conocido con el nombre de preimpregnado. El motivo de esta preferencia consiste en que, al llevar a cabo el moldeo a alta presión usando un autoclave, no solo es posible reducir la aparición de huecos en el interior del producto moldeado, lo cual permite que la resistencia del producto moldeado cumpla las expectativas, sino que también se puede evitar la aparición de picaduras superficiales, lo cual permite la producción de un producto moldeado con un aspecto externo favorable.

20 Sin embargo, los equipos de autoclave resultan carísimos, lo cual no solo constituye una enorme barrera para nuevos productores, sino que además supone que, una vez que se han adquirido los equipos de autoclave, el tamaño de los productos moldeados está limitado por el tamaño del autoclave, lo que significa que, en la práctica, la producción de productos más grandes resulta imposible.

25 Para evitar estos problemas, también está avanzando el desarrollo del moldeo de bajo coste sin autoclave, y entre los ejemplos representativos de dicho moldeo se incluye el moldeo en horno en condiciones de vacío o bien en condiciones atmosféricas normales (también conocido como moldeo con bolsa de vacío). El moldeo en horno no requiere la aplicación de presión, lo cual supone que el moldeo se puede llevar a cabo sin que sea necesario un recipiente verdaderamente resistente a la presión tal como un autoclave, y el moldeo se puede llevar a cabo simplemente con un horno para elevar la temperatura. El moldeo también se puede llevar a cabo con un sencillo dispositivo que comprende un panel adiabático y un generador de aire caliente. No obstante, debido a que en estos procedimientos no se recurre a la aplicación de presión, tienden a quedar huecos residuales en el interior del producto moldeado, la resistencia del producto moldeado es inferior a la de un producto moldeado producido en un autoclave, y la formación de picaduras también constituye un problema.

35 En los últimos años, se han propuesto diversas medidas para superar estos problemas. Por ejemplo, en el documento WO 00/27632 se revela una tecnología relacionada con materiales que comprenden una capa de resina y una capa de fibras de refuerzo, que presentan una generación de huecos mínima y permiten la producción de productos moldeados con superficies sumamente limpias, incluso cuando se usan con un moldeo en horno. No obstante, con esta tecnología, casi toda la resina queda impregnada durante el moldeo y, dependiendo de las condiciones del moldeo, pueden aparecer partes de la resina que presenten una impregnación deficiente, lo que daría lugar a la aparición de huecos internos y picaduras superficiales. Además, debido a que la superficie está casi exenta de resina y está sumamente seca, los problemas de aptitud para el moldeo, tales como la dificultad de la unión del producto al molde, también pueden ser motivo de preocupación.

40 El documento DE 202 01 902 UI se refiere a un preimpregnado con una lámina de filamentos en forma de malla y con una resina de impregnación, caracterizado porque la lámina está impregnada por todo el espesor (D) de la lámina en una primera zona del espesor y no está impregnada, o en mucho menor grado, en una segunda zona del espesor, y porque la primera y la segunda zona del espesor se extienden cada una a todo lo ancho (B) de la lámina, de manera que los filamentos de la segunda zona del espesor perpendicular a la longitud (L) del preimpregnado sean permeables al aire.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

50 La presente invención tiene como objeto proporcionar un material intermedio, que conserve el nivel de aptitud para el moldeo correspondiente a los preimpregnados convencionales, al tiempo que permita la producción de un FRP sin huecos internos o picaduras superficiales, pero con un aspecto externo excelente, usando un moldeo únicamente a presión de vacío, sin hacer uso de un autoclave.

55 La presente invención se refiere a un preimpregnado que comprende fibra de refuerzo, un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que contiene fibra de refuerzo, y una resina matriz, en el que la resina matriz está impregnada en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina y también cubre una superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y el grado de impregnación de resina matriz se encuentra en un intervalo de entre 35% y 95%,

y en el que dicha resina matriz es una resina compuesta termoendurecible,

dicha resina compuesta contiene también una resina termoplástica,

60 dicha resina termoplástica no se disuelve dentro de dicha resina compuesta termoendurecible y

dicha resina termoplástica comprende fibras cortas de resina termoplástica con una longitud de 1 a 50 mm.

5 Mediante el uso de la invención antes descrita, se puede conservar el nivel de aptitud para el moldeo correspondiente a los preimpregnados convencionales, al tiempo que se permite la producción de un FRP sin huecos internos o picaduras superficiales, pero con un aspecto externo excelente, usando un moldeo únicamente a presión de vacío, sin hacer uso de un autoclave.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La fig. 1 es una ilustración esquemática de un preimpregnado que usa una lámina con las fibras alineadas de forma unidireccional como sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, visto en una sección transversal tomada perpendicularmente con respecto a la dirección de las fibras.

10 La fig. 2 es una ilustración esquemática de un preimpregnado que usa un tejido de ligamento tafetán como sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, visto en una sección transversal tomada perpendicularmente con respecto a la urdimbre.

La fig. 3 es una ilustración esquemática que muestra un ejemplo de un preimpregnado de acuerdo con una forma de realización de referencia de la presente invención.

15 La fig. 3 muestra un preimpregnado 30 que comprende unas capas impregnadas de resina matriz 31 y una capa no impregnada con resina matriz 32, formadas mediante la impregnación de una resina matriz 1 desde ambas superficies de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación se ofrece una descripción de la composición de la presente invención.

20 La presente invención se refiere a un preimpregnado que comprende un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina formado a partir de fibra de refuerzo que ha sido impregnada con una resina matriz, en la que solo una superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina está cubierta por la resina matriz, y el grado de impregnación de resina matriz se encuentra en el intervalo del 35% al 95%. No existen restricciones específicas en cuanto a la fibra usada en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina usado en la presente invención, y entre los ejemplos de fibras adecuadas se incluyen: fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de polietileno de alta resistencia, fibra de boro y fibra de acero. Se prefiere la fibra de carbono, ya que se obtienen propiedades más favorables para el FRP generado, particularmente en lo referente a un peso reducido y propiedades mecánicas favorables, tales como alta resistencia y alta rigidez.

30 Además, tampoco existen restricciones particulares en cuanto a la forma del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina usado en el preimpregnado de la primera forma de realización, y entre los ejemplos adecuados se incluyen: tejido de ligamento tafetán, tejido de ligamento sarga, tejido de ligamento satén, láminas cosidas tales como un tejido NCF (*non crimped fabric* –tejido sin ondulación-) en el que los haces de fibras se disponen en capas, bien de forma unidireccional o bien a diversos ángulos, y después se cosen para impedir que las capas se separen, así como materiales textiles no tejidos, fieltros (*mats*), y materiales unidireccionales en los que un haz de fibras de refuerzo se alinea de forma unidireccional. De entre estos, se prefieren los materiales textiles tejidos y las láminas cosidas, que ofrecen niveles superiores de manejabilidad.

35 La resina matriz usada en la presente invención es una resina compuesta termoendurecible que contiene una resina termoplástica. Desde la perspectiva del manejo del preimpregnado, por ejemplo, las características de pegajosidad y drapeado, y la moldeabilidad, se usan resinas termoendurecibles. Entre los ejemplos de resinas termoendurecibles se incluyen: resinas epóxicas, resinas fenólicas, resinas de viniléster, resinas de poliéster insaturado, resinas de bismaleimida, resinas BT, resinas de éster cianato y resinas de benzoxazina, y entre ellas, las resinas epóxicas resultan particularmente convenientes.

45 Un preimpregnado de la invención está completamente cubierto de resina en una superficie, y el grado de impregnación de resina debe quedar dentro de un intervalo del 35% al 95%. Cuando se lleva a cabo el moldeo sin usar un autoclave, únicamente a la presión de vacío, es muy importante incluir un circuito de desaireación, aunque este requisito ya ha sido identificado debidamente en la tecnología convencional. En la presente descripción, el circuito de desaireación se refiere a las partes del interior del preimpregnado que no han sido impregnadas de resina, y estas partes desempeñan la función de vías de aire. No obstante, si este circuito de desaireación es demasiado grande, el circuito de desaireación puede permanecer incluso después del moldeo, y puede ocasionar huecos internos y picaduras superficiales. Como consecuencia de la investigación acerca del tamaño más apropiado para el circuito de desaireación en un preimpregnado, los inventores de la presente invención descubrieron que siempre que el grado de impregnación quede dentro de cierto intervalo preferido, se puede garantizar un circuito de desaireación satisfactorio, al tiempo que sigue siendo posible lograr una impregnación de resina satisfactoria durante el moldeo, y, por consiguiente, fueron capaces de terminar la presente invención.

55 Más adelante se describe el grado de impregnación de resina de forma más detallada, haciendo referencia a los dibujos. La fig. 1 es una ilustración esquemática de un preimpregnado 10 con un sustrato de fibra de refuerzo en el que las fibras están alineadas de forma unidireccional, visto en una sección tomada perpendicularmente con respecto a la dirección de las fibras. La resina matriz se introduce por debajo en la fig. 1, y la resina matriz 1 impregna hacia arriba el interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina. En la fig. 1, la parte que ha quedado impregnada con la resina matriz 1 se muestra con un sombreado en diagonal. En la fig. 1, la resina matriz se suministra por debajo, pero en la presente invención, la resina matriz también se puede suministrar desde arriba, y después dejar que impregne el sustrato hacia abajo. La sección se inspecciona a lo largo de al menos el 80% del ancho del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y se determina el punto más alto hasta el que ha penetrado la resina (o, en los casos en

los que la resina se suministra desde arriba, se determina el punto más bajo de penetración). En la fig. 1, el punto A representa el punto más alto para la resina. Si al espesor medio del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina lo denominamos t_1 , y a la distancia desde el borde inferior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina hasta el punto A la denominamos a, entonces el grado de impregnación se puede representar mediante una fórmula (3) que se muestra a continuación.

$$\text{Grado de impregnación de resina} = a/t_1 \times 100 (\%) \quad (3)$$

El espesor medio t_1 del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina se puede determinar de la manera que se describe a continuación. Como espesor del sustrato en forma de lámina, se toma la longitud de la línea que une el borde inferior 10a y el borde superior 10b en una sección transversal a través del preimpregnado 10 (esta línea se considera la línea de espesor). Este espesor se mide en diez puntos aleatorios, y se calcula la media de los valores de espesor y se usa como espesor medio t_1 del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina. En el caso de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en el que las fibras estén alineadas de forma unidireccional, los contornos exteriores del sustrato coinciden básicamente con la línea de espesor.

Además, para determinar el punto más alto alcanzado por la resina matriz 1, el sustrato se aprecia mejor en una sección perpendicular a la dirección de las fibras de refuerzo, y por consiguiente, en el caso de una lámina cosida multiaxial, en la que, a diferencia del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina de la fig. 1, en el que las fibras están alineadas de forma unidireccional, las fibras se disponen en capas en todas las distintas direcciones, se puede tomar una fotografía transversal a través de una sección a cualquier ángulo que resulte adecuado.

El corte se puede realizar con una hoja afilada, como, por ejemplo, una cuchilla, y se efectúa en un único corte. La fotografía se toma preferentemente con una ampliación de 50 a 100X.

A continuación, se describe un caso en el que el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina es un material tejido 20. La fig. 2 muestra un procedimiento para determinar el grado de impregnación de resina en los casos en los que se usa un tejido de ligamento tafetán como sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina. En el caso de un material tejido, la resina matriz 1 se mueve a lo largo de las partes abiertas 21 del tejido, lo cual quiere decir que el grado de impregnación de resina se observa mejor en una sección a través de esas partes abiertas 21. De manera similar a la descrita para el sustrato de fibra de refuerzo de la fig. 1, en el que las fibras se alineaban de forma unidireccional, el punto más alto B hasta el que ha penetrado la resina matriz 1 se determina a partir de la sección transversal de la fig. 2. Si a la distancia desde el borde inferior 20a del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina hasta el punto B la denominamos b, la longitud de la línea que une el borde inferior 20a y el borde superior 20b del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina es considerado como el espesor del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y al espesor medio se le denomina t_2 , entonces, el grado de impregnación de resina se puede determinar mediante una fórmula (4) que se muestra más adelante. El espesor medio t_2 se mide usando un procedimiento similar al descrito para el caso de un sustrato de fibra de refuerzo en el que las fibras están alineadas de forma unidireccional, aunque en el caso de un material tejido, los contornos exteriores del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina no coinciden con la línea de espesor (véase la fig. 2).

$$\text{Grado de impregnación de resina} = b/t_2 \times 100 (\%) \quad (4)$$

El grado de impregnación de resina en un preimpregnado de acuerdo con la primera forma de realización se encuentra preferentemente dentro del intervalo del 35% al 95%. Si el grado de impregnación de resina es inferior al 35%, la resina no será capaz de rellenar completamente las partes no impregnadas durante el moldeado, lo cual quiere decir que continuará habiendo huecos internos y picaduras superficiales tras el moldeado. Si el grado de impregnación de resina es de al menos el 40%, los huecos internos y las picaduras superficiales tienden a desaparecer tras el moldeado, y se prefieren particularmente grados de al menos el 50%. En cambio, si el grado de impregnación de resina supera el 95%, no se puede seguir garantizando la formación de un circuito de desaireación, lo cual también puede generar huecos internos y picaduras superficiales residuales. Si el grado de impregnación de resina no supera el 90%, resulta más fácil garantizar un circuito de desaireación adecuado, y se prefieren particularmente grados de impregnación de resina que no superen el 80%.

Además, un preimpregnado de la presente invención debe poseer al menos una superficie completamente cubierta de resina. El preimpregnado se usa adhiriéndolo a un molde, o generando un laminado multicapas del preimpregnado, y, por consiguiente, el preimpregnado requiere un nivel de pegajosidad adecuado. Un preimpregnado de la presente invención posee al menos una superficie completamente cubierta de resina, y, por consiguiente, posee un nivel de pegajosidad adecuado y unas propiedades de manejabilidad superiores.

Además, el peso del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en un preimpregnado de acuerdo con la invención es preferentemente, al menos, 400 g/m². Un preimpregnado de la primera forma de realización contiene un circuito de desaireación, pero durante el moldeado la resina penetra hasta todos los rincones del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, lo que permite la formación de un producto moldeado completamente impregnado y carente de huecos internos o picaduras superficiales, y, por consiguiente, el preimpregnado resulta adecuado para un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina con un cierto nivel de espesor. En lo referente al peso, se prefieren sustratos de fibra de refuerzo en forma de lámina con un peso de al menos 400 g/m². Resultan aún más idóneos pesos de al menos 600 g/m², y se prefieren particularmente pesos de al menos 700 g/m².

Además, el espesor del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en un preimpregnado de la invención es preferentemente de al menos 200 µm. Un preimpregnado de la invención puede dar lugar a un producto moldeado favorable exento de huecos internos a presión atmosférica, aunque la fluidez de la resina matriz sea escasa. Por consiguiente, se puede lograr un producto moldeado favorable aunque el espesor del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina sea considerable, y, de hecho, los efectos de la presente invención se manifiestan de forma más patente con sustratos más gruesos. Los efectos se hacen particularmente patentes para materiales gruesos en los que el espesor del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina es de al menos 300 µm. El espesor se determina dividiendo la masa por unidad de área de la superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina entre la densidad de las fibras de refuerzo.

En la presente invención, en la que la resina matriz del preimpregnado es una composición de resina termoendurecible, la composición de resina termoendurecible comprende una resina termoplástica que no se disuelve en el interior de la composición de resina termoendurecible. Esta resina termoplástica comprende fibras cortas, y la longitud de esas fibras cortas se encuentra dentro de un intervalo de 1 a 50 mm. Además, el tamaño de las fibras no supera, preferentemente, los 300 tex.

Cuando se laminan y moldean los preimpregnados de la invención, durante el procedimiento de moldeo, las fibras cortas de resina termoplástica que se encuentran dentro de la composición de resina termoendurecible son filtradas por las fibras de refuerzo que componen el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y acaban situándose en la superficie de cada uno de los sustratos de fibra de refuerzo en forma de lámina; concretamente, quedan situadas entre las capas del laminado. Esto mejora de forma notable la resistencia a la exfoliación entre las capas, lo que proporciona un efecto superior de refuerzo entre las capas.

Con el fin de garantizar una manifestación eficiente de este efecto de refuerzo entre capas, la resina termoplástica se presenta en forma de fibras. Si se usan otras formas, tales como partículas finas, en lugar de las fibras cortas mencionadas anteriormente, la resina termoplástica no será filtrada de forma eficiente por el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina durante el procedimiento de moldeo, y se desplaza hacia el interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina junto con la resina termoendurecible durante el procedimiento de impregnación, lo cual quiere decir que no se puede lograr un refuerzo entre capas eficiente.

Por consiguiente, la resina termoplástica se presenta en forma de fibras cortas. Además, la longitud de estas fibras se encuentra dentro de un intervalo de 1 a 50 mm. Si la longitud de las fibras cortas es inferior a 1 mm, las fibras penetran en el interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina de manera similar a las partículas finas, lo cual hace que sea difícil lograr una mejora eficiente en la resistencia a la exfoliación entre capas. Teniendo en cuenta el hecho de que es necesario un tamaño determinado, se prefieren particularmente las fibras con una longitud de al menos 3 mm. En cambio, si la longitud de las fibras supera los 50 mm, las fibras resultan excesivamente largas, la preparación de la composición de resina termoendurecible se vuelve extremadamente problemática, y también resulta difícil dispersar las fibras de manera uniforme a través de la composición de resina termoendurecible, lo que provoca un deterioro no deseado en la uniformidad del refuerzo entre capas. Se prefieren particularmente fibras con una longitud que no supere los 30 mm.

Además, en la presente invención, en la que la resina termoplástica se presenta en forma de fibras cortas, el tamaño de esas fibras no supera preferentemente los 300 tex. Las fibras cortas de la resina termoplástica pueden presentarse como filamentos formados a partir de una única hebra de fibra, o como multifilamentos que comprenden una pluralidad de hebras de fibra individuales. Si el tamaño de las fibras supera los 300 tex, el espesor de la capa formada por las fibras cortas acumuladas entre las capas del sustrato resulta excesivamente grueso, y existe el riesgo de que las fibras cortas interfieran con las fibras de refuerzo de los sustratos de fibra de refuerzo en forma de lámina, lo que provoca la flexión de las fibras de refuerzo y un deterioro no deseado en la resistencia mecánica del material compuesto moldeado. Los tamaños de fibra que no superan los 100 tex resultan aún más convenientes, y se prefieren particularmente tamaños no superiores a 50 tex. No existen restricciones específicas en el extremo inferior de la escala de tamaños, y se pueden lograr resultados satisfactorios para tamaños de al menos 1 tex.

Entre los ejemplos de resinas termoplásticas adecuadas se incluyen: poliaramida, poliéster, poliacetal, policarbonato, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, polialilato, poliimida, polieterimida, polisulfona, poliamida, poliamida-imida y polieteretercetona. Además, también se pueden usar elastómeros de forma favorable en lugar de la resina termoplástica. Entre los ejemplos de elastómeros adecuados se incluyen cauchos sintéticos tales como: caucho de butilo, caucho de isopreno, caucho de nitrilo y caucho de silicona, así como cauchos naturales como el látex.

La cantidad de resina termoplástica dentro de la composición de resina termoendurecible se encuentra preferentemente dentro de un intervalo de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de la composición de resina termoendurecible. Si la cantidad de resina termoplástica es inferior a 1 parte en masa, el efecto de la invención de mejora de la resistencia a la exfoliación entre capas del FRP se debilita de manera no deseada. Aún más convenientes resultan cantidades de resina termoplástica de al menos 5 partes en masa, y se prefieren particularmente cantidades de al menos 10 partes en masa. En cambio, si la cantidad supera las 100 partes en masa, la proporción de resina termoplástica resulta excesivamente alta, lo que puede provocar un deterioro en la impregnación de resina matriz en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y la cantidad de resina matriz con respecto al sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina puede resultar demasiado alta, lo que provocaría un deterioro no deseado en la resistencia mecánica del FRP.

Aunque no existan restricciones específicas acerca del procedimiento de producción de un preimpregnado de acuerdo con la invención, se prefiere un procedimiento de producción en el que se proporcione una resina, usando un procedimiento de fusión en caliente, a una superficie de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que comprende fibras de refuerzo, y después se aplica calor y presión a la estructura, lo que provoca que la resina se desplace hasta una posición próxima a la superficie opuesta del sustrato. En dicho procedimiento, se ajusta la temperatura de calentamiento y la presión aplicadas durante la etapa de prensado para controlar el grado de desplazamiento de la resina y el modo en que se produce dicho desplazamiento, ajustando en consecuencia el grado de impregnación de resina a un valor dentro de un intervalo del 35% al 95%. El procedimiento de fusión en caliente es un procedimiento de producción de preimpregnados en el que no se usan disolventes, y la viscosidad de la resina se reduce elevando la temperatura de la resina, lo cual provoca que la resina impregne el sustrato, y entre las posibles formas del procedimiento de fusión en caliente que se pueden usar para producir un preimpregnado, se suele preferir un procedimiento de doble película, en el que la resina se suministre desde ambas superficies superior e inferior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, desde el punto de vista de los resultados de la impregnación. No obstante, en la presente invención, debido a que debe quedar una superficie del preimpregnado disponible para formar el circuito de desaireación y, por tanto, no se puede impregnar de resina, el procedimiento de doble película no resulta adecuado como procedimiento de producción de un preimpregnado de acuerdo con la invención. Tal como se ha descrito anteriormente, se prefiere un procedimiento de película única en el que la resina se suministre desde una superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

La resina matriz en un preimpregnado de la invención es una composición de resina termoendurecible, y puesto

que la composición también comprende una resina termoplástica que no se ha disuelto en la composición de resina termoendurecible, la resina termoplástica se mezcla preferentemente con la composición durante el mezclado y la preparación de la composición de resina termoendurecible, y, después, a la composición obtenida se le da forma de película, y se impregna en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

5 (Construcción del sustrato)

Entre los ejemplos adecuados del material usado para formar el sustrato, se incluyen resinas termoplásticas fibrosas y fibras de refuerzo. Se prefiere el uso de resinas termoplásticas fibrosas, ya que permite lograr una mejora en el efecto de refuerzo entre capas cuando se laminan las capas del material intermedio para el moldeado de FRP. Entre los ejemplos adecuados de dichos materiales se incluyen: nailon, poliéster, polietileno y polipropileno, y siempre que se pueda garantizar un circuito de desaireación, el material puede ser un material en forma de red, un material en el que las varillas o fibras de resina termoplástica estén alineadas de forma unidireccional, o un material laminado en el que estos materiales estén superpuestos a diferentes ángulos. No obstante, para garantizar del mejor modo un circuito de desaireación eficiente, la resina termoplástica se presenta preferentemente en forma de material fibroso, y entre los materiales adecuados se incluyen tejidos formados a partir de fibras, así como materiales en los que las fibras estén alineadas de forma unidireccional y materiales textiles no tejidos. De entre estos, los materiales textiles no tejidos resultan particularmente convenientes, ya que ofrecen una formación sencilla del circuito de desaireación.

Además, el material para el sustrato también puede usar fibras de resina no termoplástica, y las fibras de refuerzo resultan particularmente favorables. En los casos en los que se usan fibras de refuerzo como material para el sustrato, se pueden usar las mismas fibras de refuerzo que se usaron para formar el preimpregnado, aunque también se pueden usar diferentes fibras.

En los casos en los que se usan las mismas fibras de refuerzo que las usadas en el preimpregnado, el sustrato se puede unir al preimpregnado de manera que el ángulo de alineación de las fibras de refuerzo del sustrato coincida con el ángulo de alineación de las fibras de refuerzo del preimpregnado. No obstante, la unión de ambas entre sí de manera que los respectivos ángulos de alineación sean diferentes permite llevar a cabo con mayor facilidad la etapa de laminado durante el laminado cuasiisótropo o similar, y por consiguiente, se prefiere de esta manera. En el laminado cuasiisótropo se laminan capas con los ángulos de alineación fijados en $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ]$, de tal manera que, en términos generales, el FRP es isótropo y no presenta ninguna anisotropía en cuanto a las propiedades del FRP.

Por otra parte, para formar el sustrato se pueden usar fibras de refuerzo diferentes de las usadas en el preimpregnado. En dichos casos, se puede producir un FRP híbrido con bastante facilidad, lo cual resulta ideal. Por ejemplo, un FRP producido usando un material intermedio en el que se use fibra de vidrio como fibras de refuerzo para formar el preimpregnado y se use fibra de carbono como fibras de refuerzo para formar el sustrato sería un FRP híbrido de fibra de vidrio/carbono, lo que permite un diseño óptimo del equilibrio coste-rendimiento. En este caso, tal como se describe más arriba, los respectivos ángulos de alineación de las fibras de refuerzo del sustrato y de las fibras de refuerzo del preimpregnado pueden ser los mismos o diferentes.

35 (Moldeado usando preimpregnados de acuerdo con la presente invención)

Cuando se produce un FRP usando un preimpregnado de acuerdo con la presente invención, el procedimiento preferido es el moldeado con bolsa de vacío, aunque también se puede usar el moldeado con el uso de autoclave o el moldeado por prensado.

En un procedimiento para producir FRP de acuerdo con la presente invención, el curado principal se lleva a cabo preferentemente durante al menos 10 minutos a una temperatura de curado principal no superior a 150°C , y, después, el curado se completa a una temperatura igual o mayor que la temperatura de curado principal. Se prefieren particularmente los procedimientos en los que el curado principal se lleve a cabo a una temperatura no superior a 100°C , ya que se puede usar un molde de resina en lugar de un molde metálico, y el calentamiento se puede llevar a cabo usando únicamente vapor, lo que proporciona considerables rebajas en el coste.

Además, tras el curado principal y la posterior retirada del molde, el producto se somete preferentemente a un curado adicional a una temperatura igual o mayor que la temperatura de curado principal, lo cual permite obtener una mayor reducción en el tiempo de moldeado a alta temperatura.

Un preimpregnado de acuerdo con la presente invención proporciona un circuito de desaireación durante el moldeado, lo cual quiere decir que el aire de los huecos se puede guiar hacia el exterior a través del circuito de desaireación y expeler fuera del FRP, lo cual hace que estos materiales resulten idóneos para el moldeado con bolsa de vacío y el moldeado en horno.

Independientemente de si se usa o no un moldeado en horno, cuando se lleva a cabo el moldeado usando un preimpregnado de acuerdo con la presente invención, el preimpregnado, preferentemente, se lamina y después se pone al vacío, de manera que se pueda eliminar completamente el aire contenido en el interior del preimpregnado antes de elevar la temperatura. Concretamente, se prefiere un grado de vacío no superior a 600 mmHg (80 kPa), y aún más conveniente resulta un grado de vacío no superior a 700 mmHg (93 kPa). Si se eleva la temperatura antes de haber concluido de forma satisfactoria la desaireación, la viscosidad de la resina matriz puede disminuir demasiado, lo que provocaría que el circuito de desaireación se bloquee de forma no deseada antes de que el aire contenido en el preimpregnado haya sido eliminado por completo. Además, si la atmósfera del procedimiento se vuelve a llevar a una presión normal en medio del procedimiento, existe el riesgo de que el aire que ya ha sido eliminado vuelva a penetrar en el interior del preimpregnado, y, a consecuencia de ello, el vacío se mantiene preferentemente a lo largo de todo el procedimiento de moldeado.

Además, cuando el moldeado se lleva a cabo usando un preimpregnado de acuerdo con la presente invención, la estructura se mantiene durante al menos 1 hora, antes del curado, y mientras la viscosidad de la resina matriz no supere los 10.000 poise, antes de llevar a cabo la etapa de curado. Durante este periodo de espera, la resina matriz se puede

desplazar, lo cual haría más sencillo extraer el aire del producto moldeado. Aún más deseable resulta mantener la estructura mientras la viscosidad de la resina matriz no supere los 5000 poise antes de la etapa de curado. Además, también se prefiere particularmente que la estructura se mantenga en este estado durante 2 horas antes del curado.

5 En un procedimiento preferido para el moldeado de un FRP usando un preimpregnado de acuerdo con la presente invención, se eleva la temperatura desde una temperatura de al menos 20°C por debajo de la temperatura de moldeado hasta la temperatura de moldeado a un ritmo no superior a 1°C/minuto. La elevación de la temperatura se inicia una vez que se ha establecido el vacío, y se lleva a cabo manteniendo el estado de vacío, aunque durante la etapa de elevación de la temperatura, si la resina comienza a moverse de forma muy repentina, pequeñas cantidades de aire residual pueden quedar atrapadas en el producto curado en condiciones de vacío, concretamente, en condiciones de presión reducida de no más de 10 50 Torr (6,65 kPa), y este aire atrapado puede originar huecos residuales entre capas y picaduras superficiales.

15 Por consiguiente, es muy importante controlar la velocidad de movimiento de la resina durante la etapa de elevación de temperatura, para garantizar que se expulse hasta la más mínima cantidad de aire residual que quede en el producto moldeado. Para lograr este objetivo, el ritmo al que se aumenta la temperatura se puede mantener bajo, aunque a temperaturas muy bajas, la viscosidad de la resina matriz es elevada, y el movimiento del aire es demasiado lento, lo cual quiere decir que se requeriría un periodo tiempo sumamente largo para que la resina matriz impregnara hasta las esquinas del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, lo cual provocaría un deterioro problemático en la productividad.

20 Debido a que la viscosidad de la resina alcanza su valor mínimo cerca de las temperaturas de moldeado habituales, la disminución del ritmo de incremento de la temperatura hasta un valor no superior a 1°C/minuto desde una temperatura al menos 20°C por debajo de la temperatura de moldeado produce un efecto favorable, y, por consiguiente, se prefiere de este modo. Se prefiere aún más una reducción del ritmo de incremento de la temperatura hasta un valor no superior a 1°C/minuto desde una temperatura al menos 30°C por debajo de la temperatura de moldeado, y resulta particularmente conveniente una reducción del ritmo desde una temperatura al menos 40°C por debajo de la temperatura de moldeado. Además, se prefiere aún más una disminución del ritmo de incremento de temperatura hasta un valor no superior a 0,7°C/minuto, y hasta no más de 0,5°C/minuto resulta particularmente conveniente.

25 Además, cuando los preimpregnados de acuerdo con la presente invención se laminan, en los casos en los que se pueden distinguir de forma evidente las superficies superior e inferior de los preimpregnados, la disposición de las capas con la misma superficie de cada capa orientada en la misma dirección permite establecer el circuito de desaireación de manera más segura, y, por consiguiente, se prefiere de este modo.

EJEMPLOS

30 En la serie de ejemplos 1 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 3 que se describen a continuación, se preparó una resina matriz mezclando de manera uniforme los componentes de la resina descritos a continuación. Las condiciones del mezclado fueron las siguientes. Todos los componentes, excepto el DIC7 y el DCMU99 se mezclaron de manera uniforme en una amasadora ajustada a 100°C, y después se bajó la temperatura de la amasadora a 50°C, se añadieron el DIC7 y el DCMU99, y se continuó mezclando para generar una mezcla uniforme.

35 <Composición de resina matriz>

Epikote 828 (una resina epóxica de bisfenol A, fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) 40 partes en masa.

Epikote 1001 (una resina epóxica de bisfenol A -sólida a temperatura ambiente-, fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) 40 partes en masa.

40 Epiclon N740 (una resina epóxica de fenol novolac, fabricada por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated) 20 partes en masa.

DIC7 (dicianodiamida, fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) 5 partes en masa.

DCMU99 (3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea, fabricada por Hodoyaga Chemical Co., Ltd.) 5 partes en masa.

Además, los materiales usados en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos y los procedimientos usados para la evaluación se describen a continuación.

45 <Fibras cortas de resina termoplástica>

Se sometió nylon 12 a una hilatura por fusión para generar una fibra corta con un tamaño de 200 tex, y después se cortaron estas fibras hasta una longitud de 5 mm para completar la preparación de las fibras cortas. En lo sucesivo, se denominarán simplemente fibras cortas.

<Resistencia a la compresión tras impacto>

50 Se efectuó una medida de la resistencia a la compresión tras impacto de acuerdo con el procedimiento SRM2-88 recomendado por la SACMA, y requería la medición de la resistencia a la compresión tras la aplicación de un impacto de 270 lb-in (30,5 N·m).

<Viscosidad mínima>

55 Usando un analizador dinámico (RDA-200) fabricado por Rheometrics, Inc., se llevaron a cabo mediciones de viscosidad desde temperatura ambiente (23°C) hasta 150°C usando un ritmo de incremento de temperatura de 5°C/minuto y una velocidad angular de 10 rad/segundo. El valor más bajo observado de la viscosidad durante este ensayo se registró como viscosidad mínima para la composición de resina.

<Grado de cobertura de la superficie>

5 Se unió una película lisa y transparente de polietileno con un espesor de 20 μm a una superficie de un preimpregnado con un patrón de tipo mar-isla mediante la aplicación de una prensa metálica de rodillos en caliente en condiciones que incluyen una temperatura de 40°C, una presión de 1 atm y una velocidad de rodillo de 5 m/minuto. Después, se fotografió la superficie usando una cámara CCD de al menos 2 megapíxeles, y se usó un sistema de análisis de imagen (análisis detallado de imagen fina "IP1000") fabricado por Asahi Engineering Co., Ltd. para determinar el área de la superficie cubierta por la resina termoendurecible, midiendo el área de la superficie de las zonas en las que la resina termoendurecible se había adherido a la película de polietileno provocando un cambio en la coloración, y después se usó la proporción de esta área con respecto al área total del preimpregnado para determinar el grado de cobertura de la superficie.

10 <Grado de cobertura de las intersecciones de la trama en las partes de isla>

15 De la misma manera que se describe anteriormente para la medición del grado de cobertura de la superficie, se unió una película lisa y transparente de polietileno con un espesor de 20 μm a un preimpregnado mediante la aplicación de una prensa metálica de rodillos en caliente en condiciones que incluyen una temperatura de 40°C, una presión de 1 atm y una velocidad de rodillo de 5 m/minuto. Después, se cortó el preimpregnado recubierto en forma de cuadrado de 10 cm x 10 cm, se fotografió la superficie del preimpregnado a la que se había unido la película de polietileno, usando una cámara CCD, y se usó el sistema de análisis de imagen mencionado anteriormente para determinar el número de zonas individuales (T: el número de islas) en las que la resina termoendurecible se había adherido a la película de polietileno provocando un cambio en la coloración.

20 Posteriormente, se despegó la película de polietileno, se volvió a fotografiar la superficie del preimpregnado con la cámara CCD, y se usó un analizador de imagen para medir el número de intersecciones de la trama (Y) dentro del material tejido de fibra de refuerzo que se encontraban en la superficie que presenta el patrón de tipo mar-isla. Después se calculó el grado de cobertura de intersecciones de la trama de las partes de isla a partir de la fórmula (1).

<Evaluación del aspecto externo del FRP (para detectar la existencia de picaduras)>

25 Usando el procedimiento descrito a continuación, se apretó un trozo de caliza contra la superficie de la lámina plana de FRP producida y se usó para recubrir toda la superficie de la lámina. Después se limpió ligeramente la superficie con un paño seco o similar, lo que hizo que cualquier picadura resultase muy visible y fuera posible evaluar si existían picaduras o no.

<Evaluación de los huecos del FRP>

30 Tras la evaluación para detectar picaduras, se cortó la lámina plana de FRP a través del centro en una dirección perpendicular a la dirección del espesor, y la sección se fotografió con una ampliación de 20X. Después se evaluó si existían huecos o no mediante la inspección de la fotografía de la sección transversal.

<Evaluación de la pegajosidad>

35 A una atmósfera con una temperatura de 23°C y una humedad del 50%, una placa de acero con un espesor de 2 mm que había sido tratada con un agente desmoldeador se colocó verticalmente con respecto al suelo, y se adhirió un preimpregnado que había sido cortado a un tamaño de 10 cm x 10 cm a la superficie de la placa de acero. Si el preimpregnado permanecía unido a la placa de acero sin signos de exfoliación tras 1 minuto, la pegajosidad de la superficie del preimpregnado se declaraba favorable.

(Ejemplo 1)

40 La resina matriz se aplicó de manera uniforme a una lámina de desmoldeado con un peso de resina de 430 g/m^2 , con lo cual se formó una película de resina. Esta película de resina se suministró a un trozo de tela de fibra de carbono TRK510, fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (peso de fibra 646 g/m^2 , sarga de 2/2), desde la superficie inferior de la tela, con lo cual se impregnó de resina la tela de fibra de carbono. La temperatura durante la impregnación fue de 60°C, y la presión se ajustó para completar la preparación de un preimpregnado. Cuando se midió el grado de impregnación de resina del preimpregnado producido de este modo, el resultado fue de un 90%, con lo cual se confirmó que el preimpregnado se adhería a la presente invención.

50 A continuación, usando como cara de mecanizado (una placa de acero inoxidable) la cara de la lámina de desmoldeado del preimpregnado de la presente invención producido de este modo, se formó un laminado de cuatro capas a 0°C. Las capas que van desde la segunda capa hacia arriba se dispusieron de manera que la cara de la lámina de desmoldeado del preimpregnado estuviera enfrentada a la cara opuesta de la capa previa. Se llevó a cabo el moldeo con bolsa de vacío, y un panel cuadrado de 30 cm se sometió a un moldeo en horno. La operación de laminación de los preimpregnados no presentó ningún problema en absoluto.

55 Las condiciones de moldeo usadas para el laminado de preimpregnado fueron las siguientes. Concretamente, se elevó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 50°C a un ritmo de 3°C/minuto, después se mantuvo el laminado a 50°C durante 30 minutos a una presión reducida de 20 Torr (2,66 kPa) para permitir la desaireación, y, posteriormente, con el estado de presión reducida mantenido a 20 Torr (2,66 kPa), se elevó la temperatura hasta 120°C a un ritmo de 1°C/minuto. Después se mantuvo la temperatura a 120°C durante 1 hora, con lo cual se obtuvo un panel cuadrado de 30 cm.

El panel obtenido de este modo no poseía huecos superficiales, y cuando se cortó el panel a través del centro y se inspeccionó la sección resultante, no presentaba huecos internos visibles.

(Ejemplo comparativo 1)

60 A excepción de la alteración de la temperatura de impregnación a 70°C, se preparó un preimpregnado de la misma

manera que en el ejemplo 1. Cuando se inspeccionó la sección del preimpregnado, se descubrió que la resina se había desplazado atravesando la superficie opuesta desde la lámina de desmoldeado, produciendo un grado de impregnación del 100%. Después se laminó este preimpregnado, y se moldeó un panel de la misma manera que en el ejemplo 1. La operación de laminado de los preimpregnados no presentó ningún problema en absoluto, pero la superficie del panel moldeado contenía picaduras. Además, cuando se inspeccionó una sección central del panel de la misma manera que en el ejemplo 1, se observó una pluralidad de huecos internos.

(Ejemplo comparativo 2)

Se preparó una película de resina de la misma manera que en el ejemplo 1, y después se formó un preimpregnado. No obstante, la impregnación de la tela de fibra de carbono con la resina se llevó a cabo a temperatura ambiente, aplicando únicamente presión. Casi no se produjo impregnación, y no había absolutamente nada de resina visible en la superficie opuesta a aquella en la que se suministró la resina. Cuando se midió el grado de impregnación de resina del preimpregnado producido de este modo, el resultado fue un 30%. Después se laminó este preimpregnado, y se moldeó un panel de la misma manera que en el ejemplo 1. El laminado se llevó a cabo con la cara de lámina de desmoldeado de los preimpregnados enfrentada a la superficie de mecanizado.

Se identificó un pequeño número de picaduras en la superficie del panel producido de este modo, y cuando se inspeccionó una sección central del panel de la misma manera que en el ejemplo 1, también se observaron huecos internos.

(Ejemplo 2)

Un trozo de tela de fibra de carbono TR3110 (número de filamentos 3000, ligamento tafetán, peso 200 g/m², fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) se impregnó con la misma composición de resina que la usada en el ejemplo 1, con lo cual se formó un preimpregnado de la presente invención. Cuando se midió el grado de impregnación de resina, el resultado fue de un 70%. Se formó un laminado de 16 capas de este preimpregnado usando un patrón de alineación de [0° / 45° / 90° / -45° / 0° / 45° / 90° / -45° / -45° / 90° / 45° / 0° / -45° / 90° / 45° / 0°], y se moldeó un panel cuadrado de 1 m. El laminado se llevó a cabo con la cara de la lámina de desmoldeado de los preimpregnados situada frente a la superficie de mecanizado. La operación de laminado de los preimpregnados no presentó ningún problema en absoluto.

Bajo las condiciones de moldeado usadas, la temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 45°C a un ritmo de 5°C/minuto, después se mantuvo el laminado a 45°C durante 60 minutos a una presión reducida de 7 Torr (933 Pa) para permitir la desaireación, y, posteriormente, se elevó la temperatura hasta 80°C a un ritmo de 2°C/minuto y desde 80°C hasta 120°C a un ritmo de 0,7°C/minuto. Después se mantuvo la temperatura a 120°C durante 1 hora, con lo cual se obtuvo un panel cuadrado de 1 m.

El panel obtenido de este modo no presentaba picaduras superficiales, y cuando se inspeccionó el interior de la misma manera que en el ejemplo 1, no había huecos internos visibles.

(Ejemplo 3 – ejemplo de referencia)

Se usó como resina matriz una composición de resina epóxica #830 fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. Usando esta resina, se preparó una película de resina de la misma manera que en el ejemplo 1, y esta se impregnó de TRK510. La temperatura de impregnación se estableció en 50°C. Cuando se midió el grado de impregnación de resina del preimpregnado producido de este modo, el resultado fue de un 60%, con lo cual se confirmó que el preimpregnado se ajustaba a la presente invención. Usando este preimpregnado, se moldeó un producto moldeado con la forma que se muestra en la fig. 3. Como molde se usó un molde hembra de madera. Se formó un laminado de 8 capas usando un patrón de alineación de [0° / 45° / 90° / -45° / -45° / 90° / 45° / 0°], con la cara de la lámina de desmoldeado enfrentada a la superficie de mecanizado y, posteriormente, se dispusieron los preimpregnados de manera que la cara de la lámina de desmoldeado se situara frente a la cara opuesta de la capa previa. La operación de laminado de los preimpregnados no presentó ningún problema en absoluto.

Bajo las condiciones de moldeado usadas, la temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 45°C a un ritmo de 2°C/minuto, después se mantuvo el laminado a 45°C a una presión reducida de 2 Torr (266 Pa) durante 4 horas para permitir la desaireación, y, posteriormente, se elevó la temperatura hasta 80°C a un ritmo de 0,5°C/minuto. Después se mantuvo la temperatura a 80°C durante 2 horas, con lo cual se obtuvo un producto moldeado.

El panel obtenido de este modo no presentaba picaduras superficiales, y cuando se abrió el producto y se inspeccionó la sección que quedó al descubierto, no había huecos internos visibles.

(Ejemplo 4 – ejemplo de referencia)

Usando la resina usada en el ejemplo 1, y usando un tejido no ondulado Quadrixal-Carbon-Gelege (+45°: Carbono 267 g/m², 0°: Carbono 268 g/m², -45°: Carbono 267 g/m², 90°: Carbono 268 g/m², costuras: PES 6 g·m⁻², peso 1076 g/m²) fabricada por Saertex Co., Ltd., como sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1. No obstante, el peso de la resina era de 717 g/m². Cuando se midió el grado de impregnación de resina, el resultado fue de un 75%, con lo cual se confirmó que el preimpregnado se ajustaba a la presente invención. Se preparó un laminado de 2 capas con las superficies del preimpregnado orientadas en la misma dirección, y después se moldeó un FRP. El moldeado se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de moldeado que en el ejemplo 1. El producto moldeado obtenido de este modo no presentaba huecos internos ni picaduras superficiales.

(Ejemplo 5)

Se añadieron 8,1 partes en masa de las fibras cortas a 100 partes en masa de la resina termoendurecible, y después se mezclaron de manera uniforme en una amasadora a 50°C, con lo que se obtuvo una composición de resina termoendurecible.

- 5 Usando un rodillo de recubrimiento, se aplicó esta composición de resina a una lámina de desmoldeado con un peso de resina de 133 g/m². Esta película de resina se suministró a temperatura ambiente a una superficie de un trozo de tela de fibra de carbono TR3110, un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (peso de fibra 200 g/m², ligamento tafetán), y se preparó un preimpregnado de la presente invención calentando a 40°C, aplicando presión a través de un rodillo, y garantizando que la resina no se desplazó desde la superficie de suministro atravesando hasta la superficie opuesta. Cuando se midió el grado de impregnación de resina del preimpregnado producido de este modo, el resultado fue un 60%.
- 10 Se formó un laminado de 24 capas de este preimpregnado con la dirección de alineación de las fibras (de la urdimbre) ajustada a [45° / 0° / -45° / 90° / 45° / 0° / -45° / 90° / 45° / 0° / -45° / 90° / 90° / -45° / 0° / 45° / 90° / -45° / 0° / 45° / 90° / -45° / 0° / 45°], y se usó un moldeado en horno para moldear un panel de 500 mm x 500 mm. Bajo las condiciones de moldeado usadas, tras el laminado de los preimpregnados, en primer lugar el laminado se puso al vacío, y después se calentó durante 2 horas a 50°C, y después otras dos horas más a 80°C, antes de volver a la presión normal y mantenerla durante 1 hora a 130°C, con lo que se obtuvo un panel de CFRP. El ritmo de incremento de temperatura que se usó fue de 0,5°C/minuto, y el ritmo de enfriamiento tras 1 hora a 130°C fue de 2°C/minuto.
- 15 El panel de CFRP obtenido de este modo no poseía picaduras, y presentaba un aspecto externo sumamente favorable. Además, cuando se cortó el panel a través del centro, no presentaba huecos internos visibles. Cuando se cortó una muestra de prueba del panel y se midió la resistencia a la compresión tras impacto, el resultado fue un valor sumamente elevado, de 262 MPa.
(Ejemplo comparativo 3)
- 20 Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 5. Sin embargo, durante la etapa para integrar la película de resina con el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, se incrementó el nivel de impregnación, de manera que apenas quedaron partes no impregnadas en la superficie opuesta a la superficie desde la que se suministró la resina. El grado de impregnación de resina fue del 100%.
- 25 El preimpregnado obtenido de este modo se laminó y se moldeó de la misma manera que en el ejemplo 5, dando lugar a un panel de CFRP. Este panel de CFRP presentaba picaduras y su aspecto externo era poco favorable. Además, cuando se cortó el panel a través del centro, se hizo visible una pluralidad de huecos internos. Cuando se midió la resistencia a la compresión tras impacto para este panel, el resultado fue bajo, y 222 MPa.
(Ejemplo 6)
- 30 A excepción del uso de un sustrato de fibra de refuerzo unidireccional en forma de lámina (con un peso de fibra de 200 g/m²) para la costura-refuerzo formada cosiendo las fibras de TR50S-12 L alineadas de forma unidireccional con fibra de poliéster, se formó un preimpregnado de la presente invención exactamente de la misma manera que en el ejemplo 5. El grado de impregnación de resina del preimpregnado obtenido de este modo fue de un 45%.
- 35 El preimpregnado obtenido de este modo se laminó y se moldeó de la misma manera que en el ejemplo 5, dando lugar a un panel de CFRP. Cuando se cortó el panel a través del centro, no había huecos internos visibles. Cuando se midió la resistencia a la compresión tras impacto para este panel de la misma manera que en el ejemplo 5, el resultado fue muy alto, de 325 MPa.
(Ejemplo comparativo 4)
- 40 Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 6. Sin embargo, durante la etapa para integrar la película de resina con el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, se incrementó el nivel de impregnación, de manera que la resina exudó desde la superficie opuesta a la superficie desde la que se suministró la resina. El grado de impregnación de resina fue del 100%.
- 45 El preimpregnado obtenido de este modo se laminó y se moldeó de la misma manera que en el ejemplo 6, dando lugar a un panel de CFRP. Cuando se cortó este panel a través del centro, se hicieron visibles huecos internos. Cuando se midió la resistencia a la compresión tras impacto para este panel de la misma manera que en el ejemplo 5, el resultado fue de 283 MPa, considerablemente más bajo que el observado para el ejemplo 6.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Se conserva el nivel de aptitud para el moldeado correspondiente a los preimpregnados convencionales, al tiempo que se puede producir un FRP sin huecos internos ni picaduras superficiales, y con un aspecto externo excelente, usando un moldeado que únicamente hace uso de una presión de vacío, sin el uso de un autoclave.

REIVINDICACIONES

1. Un preimpregnado (10) que comprende un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que contiene fibra de refuerzo, y una resina matriz (1), en el que con dicha resina matriz (1) se impregna dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina y también se cubre una superficie de dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y un grado de impregnación de resina se encuentra dentro de un intervalo del 35% al 95%,
- 5 en el que, si las fibras de refuerzo están alineadas de forma unidireccional, el grado de impregnación se representa mediante la fórmula (3) que se muestra a continuación
- $$\text{grado de impregnación de resina} = a/t_1 \times 100 (\%) \quad (3)$$
- en la que:
- t_1 es el espesor medio del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina,
- 10 a es la distancia desde el borde inferior (10a) del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina hasta el punto A,
- y A es el punto más alto hasta el que ha penetrado la resina matriz (1);
- en el que, si el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina es un material tejido (20), el grado de impregnación se representa mediante la fórmula (4) que se muestra a continuación
- 15 $\text{grado de impregnación de resina} = b/t_2 \times 100 (\%) \quad (4)$
- en la que:
- t_2 es el espesor medio del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina y la longitud de la línea que une el borde inferior (20a) y el borde superior (20b) del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina se considera como el espesor del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina;
- 20 b es la distancia desde el borde inferior (20a) del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina hasta el punto B,
- y B es el punto más alto hasta el que ha penetrado la resina matriz (1);
- y en el que dicha resina matriz (1) es una composición de resina termoendurecible, caracterizada porque dicha composición de resina termoendurecible también contiene una resina termoplástica, y dicha resina termoplástica no se disuelve en dicha composición de resina termoendurecible y en la que dicha resina termoplástica comprende fibras cortas de resina termoplástica con una longitud de 1 a 50 mm.
- 25
2. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha composición de resina termoendurecible se puede curar manteniéndola a 90°C durante 2 horas.
- 30 3. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una viscosidad mínima de dicha composición de resina termoendurecible no supera los 1000 poise.
4. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha composición de resina termoendurecible comprende resina epóxica como componente principal.
5. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas fibras cortas de resina termoplástica poseen un tamaño no superior a 300 tex.
- 35 6. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas fibras de refuerzo son fibra de carbono y/o fibra de vidrio.
7. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina posee un peso de fibra dentro de un intervalo de 200 g/m² hasta 1500 g/m².
- 40 8. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina se presenta en una forma seleccionada entre el grupo formado por: materiales unidireccionales, materiales tejidos, tejidos de punto, tejidos trenzados, materiales de fieltro, materiales textiles no tejidos, y láminas cosidas.
9. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina posee un espesor de al menos 200 µm.
- 45 10. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende las etapas de laminado de un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1 y la realización del moldeo usando un moldeo con bolsa de vacío.
11. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras, en el que los preimpregnados de acuerdo con la reivindicación 1 se laminan con las superficies de las caras idénticas de dichos preimpregnados orientadas en direcciones idénticas.
- 50 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 para producir un material compuesto reforzado con fibras, en el que en dicho procedimiento de moldeo con bolsa de vacío, el curado principal se lleva a cabo durante al menos 10

minutos a una temperatura de curado principal no superior a 150°C, y el moldeo se lleva a cabo después a una temperatura que es mayor o igual que dicha temperatura de curado principal.

5 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 para producir un material compuesto reforzado con fibras, en el que en dicho procedimiento de moldeo con bolsa de vacío, el curado principal se lleva a cabo durante al menos 10 minutos a una temperatura de curado principal no superior a 150°C, y el moldeo se lleva a cabo después a una temperatura que es mayor o igual que dicha temperatura de curado principal.

10 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende las etapas de desaireación de dicho preimpregnado en condiciones que incluyen una temperatura dentro de un intervalo desde la temperatura ambiente hasta 50°C, y una presión no superior a 6,65 kPa (50 Torr), y la realización del moldeo elevando la temperatura hasta una temperatura de moldeo, mientras que dicha presión se mantiene en un valor no superior de 6,65 kPa (50 Torr).

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 para producir un material compuesto reforzado con fibras, en el que un ritmo de incremento de temperatura durante dicha elevación de temperatura hasta dicha temperatura de moldeo no supera 1°C/minuto cuando parte desde un punto al menos 20°C por debajo de dicha temperatura de moldeo.

FIG. 1

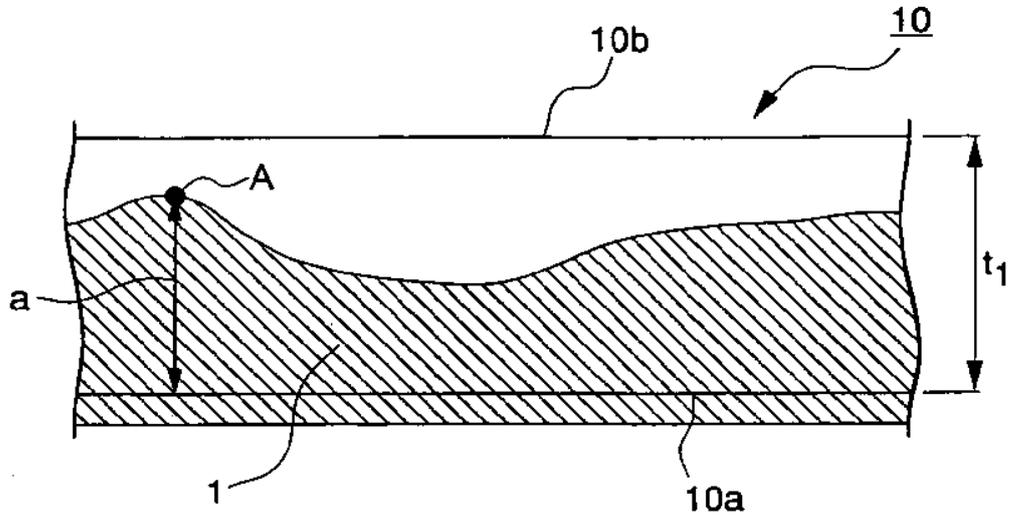


FIG. 2

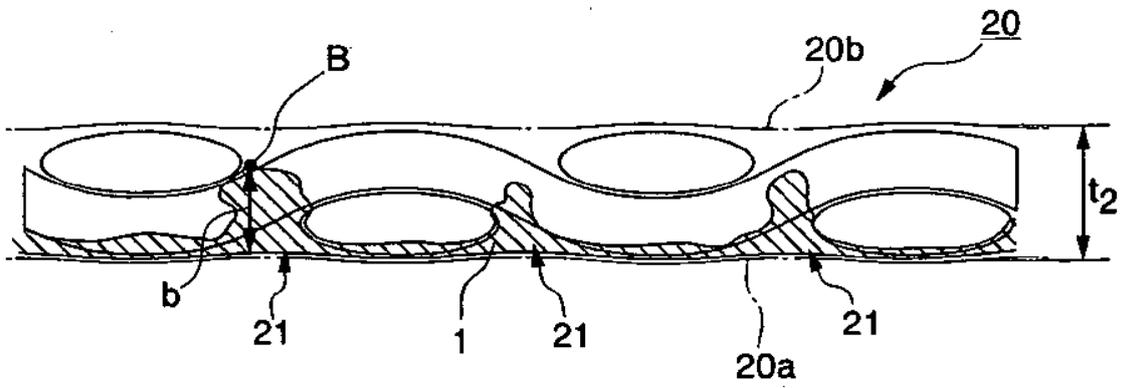


FIG. 3

