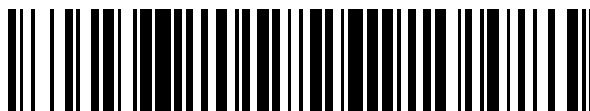


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 168**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24	(2006.01) B32B 5/02	(2006.01)
B29B 15/12	(2006.01) B29K 63/00	(2006.01)
B29C 70/34	(2006.01) B29K 101/12	(2006.01)
B29C 70/46	(2006.01)	
B29C 70/54	(2006.01)	
B29C 70/08	(2006.01)	
B29C 70/22	(2006.01)	
B29C 70/50	(2006.01)	
B29K 101/10	(2006.01)	
B32B 5/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2003 E 10177311 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2298522**

54 Título: **Preimpregnado y procedimientos para la producción de materiales compuestos reforzados 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 y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2015

73 Titular/es:

MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)
 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 2 527 168 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 y procedimientos para la producción de materiales compuestos reforzados con fibras

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un preimpregnado que sirve como material intermedio para moldeado de FRP.

Técnica anterior

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.

Entre estas aplicaciones industriales potenciales, los CFRP usados para elementos estructurales pertenecientes a cajas de trenes y armazones de aeronaves se producen típicamente mediante moldeado en autoclave, usando un material intermedio conocido como preimpregnado. El motivo de esta preferencia consiste en que, al llevar a cabo el moldeado a alta presión usando una 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.

25 Sin embargo, los equipos de autoclave son extremadamente caros, lo cual no solo constituye una enorme barrera para nuevos competidores, sino que además significa que, una vez que se han adquirido los equipos de autoclave, el tamaño de los productos moldeados está limitado por el tamaño de la autoclave, lo que significa que la producción de productos más grandes es efectivamente imposible.

30 Para evitar estos problemas, también está avanzando el desarrollo del moldeado de bajo coste sin autoclave, y ejemplos representativos de dicho moldeado incluyen el moldeado en horno en condiciones de vacío o bien en condiciones atmosféricas normales (también conocido como moldeado con bolsa de vacío). El moldeado en horno no requiere la aplicación de presión, lo que significa que el moldeado se puede llevar a cabo sin que sea necesario un recipiente verdaderamente resistente a la presión tal como una autoclave, y el moldeado se puede llevar a cabo simplemente con un horno para elevar la temperatura. El moldeado también se puede llevar a cabo con un simple dispositivo que comprende un panel adiabático y un generador de aire caliente. No obstante, debido a que en estos procedimientos no implican 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 una autoclave, y la formación de picaduras también es un problema.

45 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 moldeado en horno. No obstante, con esta tecnología, casi toda la resina queda impregnada durante el moldeado y, dependiendo de las condiciones del moldeado, 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 moldeado, tales como la dificultad de la unión del producto al troquel de moldeado, también pueden ser motivo de preocupación.

50 El documento EP 0 909 845 A1 describe un moldeado de plástico reforzado con fibras que se produce integrando un material fibroso y una resina, en el que dicho material fibroso se compone de una tela de fibra de carbono tejido formada usando una denso haz de fibras de carbono que respectivamente comprenden aproximadamente de 40.000 a 400.000 filamentos. El documento EP 0 909 845 A1 particularmente se refiere a una tela de fibra de carbono tejido que muestra un patrón específico provocado por un polímero de bajo punto de fusión que se usa para conectar los hilos de la urdimbre con los hilos de la trama en sus intersecciones.

Divulgación de la invención

60 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material intermedio, que conserve el nivel de aptitud para el moldeado asociado 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 moldeado únicamente a presión de vacío, sin hacer uso de una autoclave.

65

5 Un primer aspecto de referencia que no forma parte de la presente invención es 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 %.

10 Además, un segundo aspecto de referencia que no forma parte de la presente invención es un preimpregnado que comprende una resina matriz y un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, en el que el preimpregnado comprende fibra de refuerzo, sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que contiene fibra de refuerzo, y una resina matriz, en el que la resina matriz existe en ambas superficies del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y la parte interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en el que no se ha impregnado la resina matriz es continua.

15 Un aspecto de la presente invención es un preimpregnado que comprende un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina formado a partir de tela tejida de fibra de refuerzo, y una resina matriz, en el que al menos una superficie presenta un patrón de tipo mar-isla que comprende partes impregnadas con resina (partes de isla), donde la resina matriz está presente en la superficie y partes de fibra (partes de mar) donde la resina matriz no está presente en la superficie, el grado de cobertura de la superficie de la resina matriz en superficies con patrón de tipo mar-isla está dentro del intervalo del 3 % al 80 %, y el grado de cobertura de intersecciones de tejido para las partes de isla, como se representa por la fórmula (1) siguiente, es al menos del 40 %.

$$\text{Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (\%)} = (T/Y) \times 100 \quad (1)$$

25 (en la que T representa el número de partes de isla que cubren las intersecciones de tejido, e Y representa el número total de intersecciones de tejido de la tela de fibra de refuerzo en la superficie con el patrón de tipo mar-isla).

30 Además, otro aspecto de referencia que no forma parte de la invención es un material intermedio para moldeado de FRP que comprende un preimpregnado que contiene fibra de refuerzo y una resina matriz, y un sustrato que esencialmente contiene composición de resina termoendurecible no impregnada, que está provisto en al menos una cara del preimpregnado, en el que el grado (B)/(A) entre el espesor (A) del preimpregnado, y el espesor (B) del sustrato está dentro del intervalo de 0,1 y 2,5.

35 Usando el aspecto de la presente invención descrito anteriormente, se puede conservar el nivel de aptitud para el moldeado asociado a los preimpregnados convencionales, al tiempo que se permite la producción de FRP sin huecos internos o picaduras superficiales, pero con un aspecto externo excelente, usando un moldeado únicamente a presión de vacío, sin hacer uso de una autoclave.

Breve descripción de los dibujos

40 Las realizaciones de acuerdo con las figuras 1 a 5 no forman parte de la invención.

45 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, vista en una sección transversal tomada perpendicularmente con respecto a la dirección de las fibras.

La FIG. 2 es una ilustración esquemática de un preimpregnado que usa una tela de ligamento tafetán como as el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, vista en una sección transversal tomada perpendicularmente con respecto a la urdimbre.

50 La FIG. 3 es una ilustración esquemática que muestra un ejemplo de un preimpregnado de referencia de acuerdo con una segunda realización.

55 La FIG. 4 es una ilustración esquemática de un preimpregnado de un ejemplo comparativo, en el que la resina matriz se ha suministrado desde una superficie.

La FIG. 5 es una ilustración esquemática de un preimpregnado de otro ejemplo comparativo, en el que aunque la resina se ha suministrado desde ambas caras, las partes que no se han impregnado con la resina matriz no existen en un estado continuo.

60 La FIG. 6 es una ilustración esquemática que muestra la superficie de un preimpregnado de acuerdo con una realización de la presente invención.

65 La FIG. 7 es una ilustración esquemática de un ejemplo comparativo, que muestra la superficie de un preimpregnado en la que un grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla es bajo.

La FIG. 8 es un ejemplo de un gráfico que muestra los resultados de medición del coeficiente de elasticidad de la elasticidad de una resina matriz, así como un procedimiento para determinar el valor de Tg a partir de dicho gráfico.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

5 Una primera referencia, que no es parte de la invención, es un preimpregnado que comprende un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina formado a partir de fibra de refuerzo que se ha impregnado con una resina matriz, en el que solo una superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina se cubre con la resina matriz, y el grado de impregnación de resina está dentro de un intervalo del 35 % al 95 %. No existen restricciones particulares en cuanto a la fibra usada en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina usado en esta primera referencia, 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 términos de peso reducido y propiedades mecánicas favorables, tales como alta resistencia y alta rigidez.

15 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 esta realización de referencia, y los ejemplos adecuados incluyen: tejido de ligamento tafetán, tejido de 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 en diversos ángulos, y después se cosen para impedir que las capas se separen, así como telas no tejidas, 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 telas tejidas y las láminas cosidas, que ofrecen niveles superiores de manipulación.

20 Además, tampoco existen restricciones particulares en cuanto a la resina matriz usada en el preimpregnado de la primera referencia, y pueden usarse bien resinas termoendurecibles o resinas termoplásticas, aunque desde los puntos de vista de la manipulación del preimpregnado, tales como las características de pegajosidad y drapeado, y la moldeabilidad, se prefieren las resinas termoendurecibles. Ejemplos de resinas termoendurecibles adecuadas 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, aunque en términos de propiedades de manipulación y las propiedades del producto curado resultante, se prefieren las resinas epóxicas, resinas de bismaleimida, resinas BT, y resinas de éster cianato, y de estas, son particularmente deseables las resinas epóxicas.

25 Un preimpregnado de la primera referencia 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 moldeado sin usar una 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 moldeado, y puede ocasionar huecos internos y picaduras superficiales. Como consecuencia de la investigación 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 de resina 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 moldeado.

35 Más adelante se describe el grado de impregnación de resina en mayor detalle, haciendo referencia a los dibujos. La FIG. 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 transversal tomada perpendicularmente con respecto a la dirección de las fibras. La resina matriz se suministra por debajo en la FIG. 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 transversal 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 el espesor medio del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina se denomina t₁, y a la distancia desde el borde inferior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina hasta el punto A se denomina a, entonces el grado de impregnación se puede representar mediante una fórmula (3) que se muestra a continuación.

60
$$\text{Grado de impregnación de resina} = a/t_1 \times 100 (\%) \tag{3}$$

El espesor medio t₁ 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 t₁ 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.

5 Además, para determinar el punto más alto alcanzado por la resina matriz 1, el sustrato se aprecia mejor en una sección transversal 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 en sección transversal a través de una sección a cualquier ángulo adecuado.

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

15 A continuación, se describe un caso en el que el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina es una tela tejida 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 una tela tejida, 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 transversal 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 la distancia desde el borde inferior 20a del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina hasta el punto B se denomina 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 el espesor medio se 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 una tela tejida, los contornos exteriores del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina no coinciden con la línea de espesor (véase la FIG. 2).

25 Grado de impregnación de resina= $b/t_2 \times 100$ (%) (4)

30 El grado de impregnación de resina en un preimpregnado de acuerdo con la primera realización de referencia está preferentemente dentro del intervalo del 35 % al 95 %. Si el grado de impregnación de resina es menos de 35 %, la resina no será capaz de rellenar completamente las partes no impregnadas durante el moldeado, lo cual quiere decir que continuaría 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 %. Por el contrario, 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 es más del 90 %, resulta más fácil garantizar un circuito de desaireación adecuado, y se prefieren particularmente grados de impregnación de resina que no sean más del 80 %.

35 Además, un preimpregnado de esta referencia tiene que tener al menos una superficie completamente cubierta de resina. El preimpregnado se usa adhiriéndolo a un troquel de moldeado, o generando un laminado multicapas del preimpregnado, y, por consiguiente, el preimpregnado requiere un nivel de pegajosidad adecuado. Un preimpregnado de esta referencia tiene al menos una superficie completamente cubierta de resina, y, por consiguiente, tiene un nivel de pegajosidad adecuado y unas propiedades de manipulación superiores.

45 Además, el peso del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en un preimpregnado de acuerdo con la primera realización de referencia es preferentemente de, al menos, 400 g/m². Un preimpregnado de la primera realización de referencia 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 con no huecos internos o picaduras superficiales, y, por consiguiente, el preimpregnado es adecuado para un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina con un cierto nivel de espesor. En términos de peso, se prefieren sustratos de fibra de refuerzo en forma de lámina con un peso de al menos 400 g/m². Son incluso más deseables pesos de al menos 600 g/m² y se prefieren particularmente pesos de al menos 700 g/m².

50 Además, el espesor del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en un preimpregnado de la primera realización de referencia es preferentemente de al menos 200 µm. Un preimpregnado de la primera realización de referencia puede dar lugar a un producto moldeado favorable con no huecos internos a presión atmosférica, aunque la fluidez de la resina matriz sea pobre. 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 las realizaciones de referencia se manifiestan de forma más marcada con sustratos con mayor espesor. Los efectos se hacen particularmente marcados para materiales espesos 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 superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina entre la densidad de las fibras de refuerzo.

En aquellos casos en los que la resina matriz de un preimpregnado de la primera realización de referencia es una composición de resina termoendurecible, la composición de resina termoendurecible preferentemente comprende una resina termoplástica que no se disuelve dentro de la composición de resina termoendurecible. Esta resina termoplástica preferentemente está en forma de fibras cortas, y la longitud de esas fibras cortas preferentemente se encuentra dentro de un intervalo de 1 a 50 mm. Además, el tamaño de las fibras preferentemente no es más de 300 tex.

Cuando se laminan y moldean los preimpregnados de esta primera realización de referencia, entonces 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 las capas, la resina termoplástica preferentemente existe como 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 las capas eficiente.

Por consiguiente, la resina termoplástica está preferentemente en forma de fibras cortas. Además, la longitud de estas fibras está preferentemente dentro de un intervalo de 1 a 50 mm. Si la longitud de las fibras cortas es menos de 1 mm entonces 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 las 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. Por el contrario, si la longitud de las fibras supera los 50 mm, entonces las fibras se vuelven 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 las capas. Se prefieren particularmente fibras con una longitud de no más de 30 mm.

Además, en aquellos casos en los que la resina termoplástica existe como fibras cortas, el tamaño de esas fibras es preferentemente de no más de 300 tex. Las fibras cortas de la resina termoplástica pueden existir 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, entonces 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 de no más de 100 tex son incluso más deseables, y los tamaños de no más de 50 tex se prefieren particularmente. No hay restricciones particulares en el extremo inferior de la escala de tamaños, y se pueden lograr resultados satisfactorios para tamaños de al menos 1 tex.

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

La cantidad de resina termoplástica dentro de la composición de resina termoendurecible está 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 menos de 1 parte en masa, entonces el efecto en mejorar la resistencia a la exfoliación entre las capas del FRP se debilita de manera no deseada. Aún más deseables son las cantidades de resina termoplástica de al menos 5 partes en masa y se prefieren particularmente cantidades de al menos 10 partes en masa. Por el contrario, si la cantidad supera las 100 partes en masa, entonces 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 particulares acerca del procedimiento de producción de un preimpregnado de acuerdo con la primera realización de referencia, se prefiere un procedimiento de producción en el que se suministra 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 calienta y prensa 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 de este modo 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 en términos de resultados de impregnación 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. No obstante, en la primera realización de referencia, 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 primera realización de referencia. 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 primera realización de referencia es una composición de resina termoendurecible, y en aquellos casos en los 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 en la composición durante el mezclado y preparación de la composición de resina termoendurecible, y, a continuación, la composición resultante se le se convierte en una película, y se impregna en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

Una segunda realización de referencia, que no es parte de la invención, es un preimpregnado que comprende un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina y una resina matriz, en el que la resina matriz existe en ambas superficies del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y la parte en el interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en el que la resina matriz no se ha impregnado es continuo.

No hay restricciones particulares en cuanto a las fibras de refuerzo usadas en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina usado en el preimpregnado de segunda realización de referencia, y ejemplos de fibras adecuadas incluyen fibra de carbono, fibras de grafito, fibra de aramida, fibra de carburo de silicio, fibra de alúmina, fibra de boro, fibra de polietileno de alta resistencia, fibra de PBO, y fibra de vidrio, y estas fibras pueden usarse bien singularmente o en mezclas de dos o más tipos de fibra. De estas fibras de refuerzo se prefiere, bien la fibra de carbono, que ofrece resistencia específica e inelasticidad superiores, o la fibra de vidrio que ofrece un coste-rendimiento más favorable.

Además, no hay restricciones particulares en cuanto la forma del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina usado en el preimpregnado de esta segunda realización de referencia y ejemplos adecuados incluyen materiales unidireccionales en los que las fibras de refuerzo se alinean de forma unidireccional o en varias direcciones, y, a continuación, se cosen, así como fieltros y telas no tejidas que comprenden fibras cortas. De estos, las telas tejidas, láminas cosidas, fieltros y telas no tejidas ofrecen niveles de estabilidad superiores para el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y debido a que un material intermedio para moldeado de FRP de la presente invención ofrece propiedades de manipulación superiores, se prefiere como el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

En un preimpregnado de acuerdo la segunda realización de referencia, la parte en el interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en el que no se ha impregnado la resina matriz debe de ser una parte continua. En la segunda realización de referencia, esta parte no impregnada actúa como el circuito de desaireación, y la existencia de este circuito de desaireación significa que el moldeado de FRP se puede formar sin huecos internos y picaduras superficiales. No obstante, si este circuito de desaireación es segmentado por la resina matriz, entonces el aire que está encerrado por la resina matriz se vuelve extremadamente difícil de eliminar, y puede dar lugar a huecos internos y picaduras superficiales.

El siguiente procedimiento puede usarse para determinar si la parte en el interior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en la que no se ha impregnado la resina matriz es continuo o no. Primero, se corta el preimpregnado en ángulo recto en la dirección longitudinal del preimpregnado. El corte se lleva a cabo en una única acción, usando una cuchilla NT o similares. Si se usa un número de recorridos de corte, entonces la superficie del corte se vuelve irregular de forma no deseable. Los dos bordes de la superficie de corte en la dirección de anchura se recortan con un 10 % de la dimensión de anchura eliminada de cada borde. A continuación, el 80 % de la parte restante a lo largo de la dirección de anchura se inspecciona al completo para confirmar que la parte en la que la resina matriz no se ha impregnado es continua. La inspección se realiza preferentemente usando una lente de aumento o similares.

La FIG. 3, que no es parte de la invención, muestra un preimpregnado 30 formado a partir de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que comprende capas impregnadas de resina matriz 31 que se han impregnado de una resina matriz 1, y una capa no impregnada de resina matriz 32. Esta figura representa un ejemplo donde, cuando se impregna la resina matriz 1, la resina matriz no impregnada 32 se forma como una capa continua.

Por el contrario, La FIG. 5 muestra un preimpregnado 50, que no es parte de la invención, formado a partir de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que comprende capas impregnadas de resina matriz 51 que se han impregnado con una resina matriz 1, y una capa no impregnada de resina matriz 52. Esta figura representa un

ejemplo donde, cuando se impregna la resina matriz 1, la capa no impregnada de resina matriz 52 se forma en una manera no continua.

No hay restricciones particulares en cuanto a la resina matriz usada en un preimpregnado de la segunda realización de referencia y pueden usarse ambas resinas termoendurecibles y resinas termoplásticas, aunque desde los puntos de vista de la manipulación del preimpregnado, tales como las características de pegajosidad y drapeado, y la moldeabilidad, se prefieren las resinas termoendurecibles. Ejemplos de resinas termoendurecibles adecuadas 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. En términos de propiedades de manipulación y las propiedades del producto curado resultante, se prefieren las resinas epóxicas, resinas de bismaleimida, resinas BT, y resinas de éster cianato, y de estas, son particularmente deseables las resinas epóxicas.

Además, el peso del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina en un preimpregnado de acuerdo la segunda realización de referencia es preferentemente de al menos 400 g/m². Un preimpregnado de la segunda realización de referencia contiene un circuito de desaireación, pero durante el moldeo 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 con no huecos internos o picaduras. Por consiguiente, el preimpregnado es adecuado para un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina con un cierto nivel de espesor. En términos de peso, se prefieren sustratos de fibra de refuerzo en forma de lámina con un peso de al menos 200 g/m². Son incluso más deseables 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 segunda realización de referencia es preferentemente de al menos 200 µm. Un segunda realización de referencia puede dar lugar a un producto moldeado favorable con no huecos internos a presión atmosférica, aunque la fluidez de la resina matriz sea pobre. 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 las realizaciones de referencia se manifiestan de forma más marcada con sustratos con mayor espesor. Los efectos se hacen particularmente marcados para materiales espesos 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 superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina entre la densidad de las fibras de refuerzo.

En aquellos casos en los que la resina matriz de un preimpregnado de la segunda realización de referencia es una composición de resina termoendurecible, la composición de resina termoendurecible preferentemente comprende una resina termoplástica que no se disuelve dentro de la composición de resina termoendurecible. Esta resina termoplástica preferentemente está en forma de fibras cortas, y la longitud de esas fibras cortas preferentemente se encuentra dentro de un intervalo de 1 a 50 mm. Además, el tamaño de las fibras preferentemente o es más de 300 tex.

Cuando se laminan y moldean los preimpregnados de esta segunda realización de referencia, entonces 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 las capas, la resina termoplástica preferentemente existe como fibras. Si se usan otras formas, tales como partículas finas, en lugar de estas fibras cortas de resina termoplástica, entonces 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 está preferentemente en forma de fibras cortas. Además, la longitud de estas fibras está preferentemente dentro de un intervalo de 1 a 50 mm. Si la longitud de las fibras cortas es menos de 1 mm entonces 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 las 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. Por el contrario, si la longitud de las fibras supera los 50 mm, entonces las fibras se vuelven 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 las capas. Se prefieren particularmente fibras con una longitud de no más de 30 mm.

Además, en aquellos casos en los que la resina termoplástica existe como fibras cortas, el tamaño de esas fibras es preferentemente de no más de 300 tex. Las fibras cortas de la resina termoplástica pueden existir como filamentos formados a partir de hebras únicas de fibra, o como multifilamentos que comprenden una pluralidad de hebras de

5 fibra individuales. Si el tamaño de las fibras supera los 300 tex, entonces 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 de no más de 100 tex son incluso más deseables, y los tamaños de no más de 50 tex se prefieren particularmente. No hay restricciones particulares en el extremo inferior de la escala de tamaños de fibra, y se pueden lograr resultados satisfactorios para tamaños de al menos 1 tex.

10 Ejemplos de resinas termoplásticas adecuadas incluyen: poliaramida, poliéster, poliacetil, 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. Ejemplos de elastómeros adecuados incluyen cauchos sintéticos tales como caucho de butilo, caucho de isopreno, caucho de nitrilo y caucho de silicona, así como cauchos naturales tales como el látex.

15 La cantidad de resina termoplástica dentro de la composición de resina termoendurecible está 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 menos de 1 parte en masa, entonces el efecto de mejorar la resistencia a la exfoliación entre las capas del FRP se debilita de manera no deseada. Aún más deseables son las cantidades de al menos 5 partes en masa y se prefieren particularmente cantidades de al menos 10 partes en masa. Por el contrario, si la cantidad supera las 100 partes en masa, entonces 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.

25 En aquellos casos en los que la resina matriz usada en un preimpregnado de la segunda realización de referencia es una composición de resina termoendurecible, la composición de resina termoendurecible preferentemente puede curarse a 90 °C durante 2 horas, e incluso más preferentemente a 80 °C durante 2 horas. Un preimpregnado de la segunda realización de referencia puede dar lugar a un producto moldeado favorable con no huecos internos a presión atmosférica, aunque la fluidez de la composición de resina termoendurecible que actúa como resina matriz sea pobre. Por consiguiente, la segunda realización de referencia es adecuada para curado a temperatura comparativamente baja de la composición de resina termoendurecible.

35 Por otro lado, los preimpregnados típicamente presentan características de manipulación favorables a temperatura ambiente. Dos factores fundamentales en la determinación de las características de manipulación son la pegajosidad (grado de adhesividad) y las características de drapeado (la flexibilidad), y a fin de optimizar las características de pegajosidad y drapeado, la composición de resina termoendurecible que actúa como la resina matriz debe tener una viscosidad resina que quede dentro de cierto. Si la viscosidad de la composición de resina termoendurecible es demasiado baja, entonces la pegajosidad es demasiado potente haciendo entonces la manipulación extremadamente difícil, mientras que si la viscosidad es demasiado alta, entonces la pegajosidad es excesivamente débil, las características de drapeado pueden desaparecer efectivamente, lo que hace que la manipulación sea muy difícil. Por lo tanto, a fin de garantizar características de manipulación favorables para el preimpregnado, la composición de resina termoendurecible debe tener una viscosidad que quede dentro de un intervalo apropiado. Por consiguiente, si una composición de resina termoendurecible se cura a temperaturas más bajas, entonces esto significa que la composición puede curarse al tiempo que se encuentra a una viscosidad relativamente más alta, y, por consiguiente, es adecuada como una composición de resina termoendurecible para dar lugar un producto moldeado favorable incluso con fluidez comparativamente pobre.

50 Una determinación de si la composición de resina termoendurecible puede curarse o no en 2 horas a 90 °C puede llevarse a cabo de la siguiente manera. Concreta mente, bien la composición de resina termoendurecible por sí misma, o un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina que se ha impregnado con la composición de resina termoendurecible se moldea durante 2 horas a 90 °C en un horno. Si el aspecto externo sugiere que el producto curado resultante se ha curado definitivamente, entonces la composición se considera que se puede curar en 2 horas a 90 °C. Una determinación de si la composición de resina termoendurecible puede curarse o no 2 horas a 80 °C puede realizarse de manera similar. En aquellos casos en los que es difícil determinar si la composición se ha curado o no, se mide el valor de Tg del producto moldeado y se considera que la composición se ha curado si el valor de Tg es al menos de 30 °C.

60 Típicamente, cuando se produce el material intermedio para moldeado de FRP tal como un preimpregnado, el procedimiento para impregnar la resina matriz en el sustrato fibra de refuerzo esencial implica aplicar un recubrimiento delgado de una composición de resina termoendurecible sobre la superficie de una lámina de desmoldeado o una película de poliolefina o similares sobre la superficie de un sustrato de fibra de refuerzo para lograr la impregnación. Estos procedimientos de impregnación pueden clasificarse ampliamente en procedimientos de película única, en los que la composición de resina se suministra e impregna desde solo una superficie de sustrato de fibra de refuerzo, procedimientos de película doble en los que la composición de resina se suministra e impregna desde ambas superficies del sustrato de referencia de fibra de refuerzo. En la segunda realización de referencia, es extremadamente deseable el suministro de la composición de resina usando un procedimiento de película doble. El

motivo de esta preferencia reside en que la segunda realización de referencia asume el uso de composiciones de resinas termoendurecibles que pueden curarse a temperaturas bajas, concretamente composiciones de resinas termoendurecibles con fluidez comparativamente baja. Las FIG. 3 y FIG. 4 son ilustraciones esquemáticas que muestran los preimpregnados obtenidos cuando se suministra la misma cantidad de resina a sustratos de fibra de refuerzo forma de lámina de idéntico espesor, usando un procedimiento de película doble y un procedimiento de película única respectivamente.

La FIG. 3, que no es parte de la invención, muestra un preimpregnado 30 que comprende capas impregnadas de resina 31 y una capa no impregnada de resina matriz 32, formado impregnando una resina matriz 1 desde ambas superficies de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

La FIG. 4, que no es parte de la invención, muestra un preimpregnado 40 que comprende una capa impregnada de resina matriz 41 y una capa no impregnada de resina matriz 42, formado impregnando una resina matriz 1 desde una superficie de un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

Como es evidente a partir de las FIG. 3 y FIG. 4, si los preimpregnados de la segunda realización de referencia se producen bien por un procedimiento de película única o un procedimiento de película doble, entonces el preimpregnado producido por el procedimiento de película doble suele tener una capa no impregnada 42 más ancha que el preimpregnado producido por el procedimiento de película única. Como resultado, usando un procedimiento de película se prefiere, puesto que permite una reducción en la cantidad de composición de resina termoendurecible que debe desplazarse a fin de llenar el circuito de desaireación durante la etapa de moldeado, con lo que garantiza que el circuito de desaireación esté completamente lleno antes de la finalización del curado.

Cuando se suministra la resina matriz al sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, se adhiere preferentemente al sustrato a temperatura ambiente, sin calentamiento. No obstante, en aquellos casos en los que la viscosidad de la resina matriz a temperatura ambiente es muy alta, la resina puede calentarse ligeramente para mejorar el nivel de fluidez. No obstante, incluso en dichos casos, a fin de garantizar que la parte no impregnada de resina continua, tal como la descrita anteriormente, quede en el interior del sustrato, cualquier calentamiento se realiza preferentemente a no más de 40 °C, e incluso más preferentemente a no más de 30 °C.

En aquellos casos en lo que la resina matriz para un preimpregnado de acuerdo la segunda realización de referencia es una composición de resina termoendurecible, y esta composición comprende una resina termoplástica que no se ha disuelto dentro de la composición de resina termoendurecible, la resina termoplástica se mezcla preferentemente en la composición durante el mezclado y preparación de la composición de resina termoendurecible, y, a continuación, a la composición resultante se le convierte en película, y se impregna en el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina.

Un preimpregnado de acuerdo con la presente invención comprende un impregnado de resina matriz en una tela tejida de fibra de refuerzo, en el que al menos una superficie presenta un patrón de tipo mar-isla que comprende partes impregnadas con resina (partes de isla), donde la resina matriz está presente en la superficie y partes de fibra (partes de mar) donde la resina matriz no está presente en la superficie, el grado de cobertura de la superficie de la resina matriz en superficies con patrón de tipo mar-isla está dentro del intervalo del 3 % al 80 %, y el grado de cobertura de intersecciones de tejido para las partes de isla, como se representa por la fórmula (5) mostrada a continuación, es al menos del 40 %.

$$\text{Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (\%)} = (T/Y) \times 100 \quad (5)$$

(en la que T representa el número de partes de isla que cubren las intersecciones de tejido, e Y representa el número total de intersecciones de tejido de la tela de fibra de refuerzo en la superficie con el patrón de tipo mar-isla).

Un preimpregnado de la presente invención se forma impregnando una tela tejida de fibra de refuerzo con una resina matriz. Ejemplos adecuados de fibras de refuerzo usadas en la formación de tela tejida incluyen fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de metal, fibra de PBO, y fibra de polietileno de alta resistencia, aunque de estas, la fibra de carbono es particularmente preferida, puesto que da como resultado propiedades mecánicas más favorables después del moldeado, y asimismo, es de peso muy ligero. Además, ejemplos adecuados de la forma de la tela tejida incluyen tejido de ligamento tafetán, tejido de sarga, tejido de ligamento satén, láminas cosidas en las que las fibras largas que se han alineado de forma unidireccional están cosidas entre sí, y tejido tupido. También se pueden usar telas tejidas en las que la urdimbre y la trama usan fibras diferentes.

Además, una tela tejida de fibra de refuerzo usada en la presente invención preferentemente presenta un peso de fibra de no más de 1500 g/m². Si el peso de fibra supera los 1500 g/m², entonces la densidad de las fibras de refuerzo se vuelve excesivamente alta, y lograr una tela con propiedades mecánicas superiores se vuelve difícil. Son incluso más deseables pesos de fibras de no más de 1000 g/m². No hay restricciones particulares en cuanto al límite inferior para el peso de fibra. No obstante, el peso es preferentemente de al menos 50 g/m², e incluso más preferentemente de 75 g/m o mayor. Si el peso de fibra es menos de 50 g/m, entonces en aquellos casos en los que

se requiere un FRP grande, el número de capas de preimpregnado debe incrementarse de forma significativa, lo que puede conducir a incrementos en el coste.

No hay restricciones particulares en cuanto a las resinas matriz que pueden usarse en un preimpregnado de acuerdo con la presente invención, y las resinas adecuadas incluyen resinas termoendurecibles tales como resinas epóxicas, resinas de poliéster, resinas de viniléster, resinas fenólicas, resinas de maleimida, resinas de poliimida, y resinas BT que comprenden una combinación de un cianato y una resina de bismaleimida, así como resinas termoplásticas tales como resinas acrílicas y poliétertercetonas. Se prefieren las resinas matriz que mejoran la resistencia del producto de FRP, y de las resinas anteriores, se prefieren particularmente las resinas epóxicas, puesto que su adhesión superior a fibras de refuerzo mejora las propiedades mecánicas del producto de FRP.

Ejemplos específicos de resinas epóxicas adecuadas incluyen resinas bifuncionales tales como resinas epóxicas de bisfenol A, resinas epóxicas de bisfenol F, resinas epóxicas de bisfenol S, resinas epóxicas de bifenilo, resinas epóxicas de naftaleno, resinas epóxicas de dicitropentadieno, resinas epóxicas de fluoreno, y resinas modificadas de las mismas; y resinas epóxicas trifuncionales o polifuncionales superiores, tales como resinas epóxicas de fenol novolac, resinas epóxicas de cresol, resinas epóxicas de glicidilamin, tales como tetraglicidildiaminodifenilmetano, triglicidilaminofenol y tetraglicidildiamina, resinas epóxicas de glicidiléter tales como tetrakis(glicidiloxifenil)etano y tris(glicidiloximetano), así como resinas modificadas de las mismas; y también pueden usarse como la resina matriz. combinaciones de una o más de las resinas anteriores.

La composición de resina epóxica anteriores puede contener agentes de curación, tales como difenilmetano, diaminodifenilsulfona, aminas alifáticas, derivados de imidazol, dicianidamida, tetrametilguanidina, tiourea aductos de aminas, hidrazidas de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, compuestos polifenólicos, polimercaptanos, y complejo trifluoruro de boro-etilamina, o materiales obtenidos por reacción previa entre una resina epóxica y una parte de uno de los agentes de curación anteriores. Además, también se puede reducir el tiempo de curación, y por lo tanto reducir el tiempo de moldeo, mezclando un catalizador de curación tal como 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea o fenildimetilurea.

Además, en aquellos casos donde la resina matriz en la presente invención es una composición de resina termoendurecible, la viscosidad mínima para la composición de resina termoendurecible es preferentemente no más de 1000 poise. Si se usa una composición de resina termoendurecible de viscosidad alta con una viscosidad mínima que supera los 1000 poise, entonces se deteriora la fluidez de la composición de resina termoendurecible. En un preimpregnado de la presente invención, la composición de resina termoendurecible llena el circuito de desaireación, que ha finalizado la función, durante el moldeo, pero si la fluidez de la composición de resina termoendurecible es pobre, entonces el procedimiento de moldeo puede terminar antes de que esta etapa de llenado finalice, lo que quiere decir que hay un peligro de que alguna parte del circuito de desaireación residual formará huecos internos. A fin de evitar que esto ocurra, se debe incrementar el peso de la resina, dando como resultando un incremento en el coste no deseado. Por consiguiente, se prefieren valores de viscosidad mínima más bajos, y se desean particularmente valores de no más de 500 poise.

En la presente invención, la viscosidad mínima se refiere a valor de viscosidad más bajo observado cuando la temperatura de la resina termoendurecible se eleva desde la temperatura ambiente a un ritmo de 5 °C/minuto. La viscosidad mínima de la composición de resina termoendurecible puede determinarse midiendo la viscoelasticidad dinámica de la composición, al tiempo que se eleva la temperatura desde la temperatura ambiente a un ritmo de 5 °C/minuto.

En un preimpregnado de la presente invención, al menos una superficie presenta un patrón de tipo mar-isla que comprende partes impregnadas con resina (partes de isla) donde la composición de resina está presente en la superficie y partes de fibra (partes de mar) donde la composición de resina no está presente en la superficie, el grado de cobertura de la superficie de la resina en superficies con el patrón de tipo mar-isla está dentro de un intervalo del 3 % al 80 %.

Primero hay una descripción del patrón de tipo mar-isla, con referencia a los dibujos. La FIG. 6 es una ilustración esquemática que muestra la superficie de un preimpregnado de acuerdo con una realización de la presente invención,

en el que una composición de resina se ha impregnado en una superficie una superficie de la tela tejida de fibra de refuerzo de un tejido de ligamento tafetán para formar un patrón de tipo mar-isla. La superficie de la tela tejida 60 producida a partir de fibras de refuerzo tejidas comprende partes de isla 61 y partes de mar 62. De las partes de isla 61, aquellas que existen en aislamiento en una intersección de tejido única 64 se denominan partes de isla 61a, y aquellas que están ligadas a partes de isla adyacentes se denominan partes de isla 61b. Formando las partes de isla 61 en este tipo de disposición dispersa a lo largo de la superficie, las partes de mar 62 actúan de circuito de desaireación durante el moldeo del preimpregnado. El espacio entre intersecciones de tejido adyacentes 64 se denomina distancia 63.

En un preimpregnado de la presente invención, el grado de cobertura de la superficie de la resina en aquellas superficies con el patrón de tipo mar-isla debe quedar dentro de un intervalo del 3 % al 80 %. Aquí, el grado de

cobertura de la superficie se refiere al grado de área de las partes de isla 61 relativo al área de superficie de la superficie al completo con el patrón de tipo mar-isla.

Si este grado de cobertura de la superficie es menos del 3 %, entonces la pegajosidad de la superficie con patrón de tipo mar-isla del preimpregnado es excesivamente pobre, provocando un deterioro en las propiedades de manipulación del preimpregnado. Por el contrario, si el grado de cobertura de la superficie supera el 80 %, entonces el circuito de desaireación para el preimpregnado se bloquea casi completamente, lo que puede provocar hueco internos y picaduras superficiales. En términos de lograr un equilibrio favorable entre la pegajosidad y el tamaño del circuito de desaireación, se prefieren grados de cobertura de la superficie del 5 % o más, y del 60 % o menos es particularmente preferido.

Además, en un preimpregnado de la presente invención, el grado de cobertura de intersecciones de tejido para las partes de isla 61 en la superficie con el patrón de tipo mar-isla, como se representa por la fórmula (6) siguiente, es al menos del 40 %.

$$\text{Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (\%)} = (T/Y) \times 100 \quad (6)$$

T representa el número de partes de isla que cubren las intersecciones de tejido, e Y representa el número total de intersecciones de tejido de la tela tejida de fibra de refuerzo en la superficie con el patrón de tipo mar-isla. En la presente invención, una intersección de tejido 64 se refiere a una intersección entre la urdimbre y la trama.

Por ejemplo, en la FIG. 6, el número de partes de isla 61 que cubre las intersecciones de tejido 64 de la tela de fibra de refuerzo 11, concretamente T=11. Por otro lado, en esta figura Y=15, lo que quiere decir que en el ejemplo mostrado, el grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla es $(11/15) \times 100 = 73 \%$.

Por el contrario, la FIG. 7 representa un caso donde la superficie de la tela tejida 60 contiene una proporción más grande de partes de isla ligadas 61b. En la FIG. 7, el grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla 61 se calcula a partir de T= 3 e Y=15, y obtiene un valor de $(3/15) \times 100 = 20 \%$.

Cuando se calcula el número T de partes de isla que cubren intersecciones de tejido en la presente invención, las partes impregnadas de resina 65 que no cubren una intersección de tejido de la tela de fibra de refuerzo no se cuentan.

Cuando el grado de cobertura de la superficie está dentro del intervalo desde el 3 % al 80 %, si el grado de cobertura de intersecciones de tejido para las partes de isla 61 es menos del 40 %, entonces, como se muestra en la FIG. 7, se incrementa la probabilidad de la existencia de una parte sen 62 que esté totalmente encerrada por una parte de isla 61 en la superficie con el patrón de tipo mar-isla. En dicho caso, el aire que alcanza la superficie de la tela a través del circuito de desaireación durante el moldeado no tiene por donde escapar, incrementando la posibilidad de formación de picaduras no deseada.

En aquellos casos donde ambas superficies de la tela son superficies con patrón de tipo mar-isla, el grado de cobertura de la superficie debe estar dentro de un intervalo del 3 % al 80 % en ambas superficies, y el grado de cobertura de intersecciones de tejido para las partes de isla 61 es preferentemente del 40 % en ambas superficies.

En términos de productividad, y similares, el procedimiento más preferido para producir un preimpregnado de acuerdo con la presente invención es un procedimiento en el que una composición de resina se aplica a una lámina de soporte de resina, esta resina matriz soportada sobre la lámina de soporte de resina se une a una superficie de una tela tejida de fibra de refuerzo, se fija una película protectora a la otra superficie de la tela tejida de fibra de refuerzo para evitar la adhesión de cualquier materia extraña, y, a continuación, se usa calentamiento y/o presión para impregnar la resina matriz en la tela tejida de fibra de refuerzo, con lo que se forma un preimpregnado en el que la superficie de la tela tejida de fibra de refuerzo en la cara de la película protectora presenta un patrón de tipo mar-isla que comprende partes impregnadas de resina (partes de isla) donde la resina matriz está presente en la superficie, y partes de fibra (partes de mar) donde la composición de resina no está presente en la superficie.

Las condiciones de calentamiento usadas en este procedimiento preferentemente emplean una temperatura que garantiza que la viscosidad de la resina matriz alcanza no más de 5000 poise, mientras que las condiciones de presión preferentemente usan una presión lineal de 49 a 780 kPa, con lo que garantizan un preimpregnado con un circuito de desaireación satisfactorio. En el caso de una composición de resina epóxica, la temperatura requerida para garantizar una viscosidad de no más de 5000 poise está típicamente dentro de un intervalo de 40 a 80 °C.

La película protectora usada en el procedimiento para producir un preimpregnado de acuerdo con la presente invención preferentemente presenta capacidad de desmoldeado favorable en relación con la resina matriz, y ejemplos adecuados incluyen láminas de desmoldeado o película de polietileno tratadas en la superficie con silicona.

Además, la lámina de soporte de resina también puede usar una película de resina formada a partir de una poliolefina y láminas de desmoldeado o similares. Además, cuando se aplica la resina matriz a la lámina de soporte de resina, se

5 puede usar un procedimiento que emplea una lámina de soporte de resina con una superficie irregular, de modo que cuando se aplica la resina matriz a esta lámina de soporte de resina, y la superficie recubierta con resina matriz de la lámina de soporte de resina y el tela tejida de fibra de refuerzo se adhieren, solo la resina matriz aplicada a las parte convexas de la lámina de soporte de resina se transfiere a, y se impregna en, la tela tejida de fibra de refuerzo, con lo que se genera un patrón de tipo mar-isla.

10 Si un preimpregnado de la presente invención se produce usando este procedimiento, entonces la resina matriz se impregna en la tela tejida de fibra de refuerzo principalmente en los puntos de intersecciones de tejido y se exuda fuera en las intersecciones de tejido en la superficie opuesta (la cara de la película protectora) de la tela, impregnando las fibras de refuerzo y la vecindad de la superficie. Como resultado, este procedimiento da como resultado casi no partes de isla que no cubren intersecciones de tejido.

15 Además, en una forma de procedimiento diferente del descrito anteriormente, se puede aplicar la resina matriz directamente sobre la superficie de la tela tejida de fibra de refuerzo que se va a convertir en la superficie con patrón de tipo mar-isla, bien de manera uniforme o de una manera no uniforme, o adhiriendo una lámina de soporte de resina a la superficie, y de una manera similar a la descrita anteriormente, este procedimiento también provoca que la resina matriz se impregne en la tela a lo largo de las intersecciones de tejido, de modo que después de la impregnación, casi toda la resina matriz está conectada a una parte de isla que cubre la intersección de tejido.

20 No obstante, aunque es posible la producción usando este procedimiento alternativo, ajustar las condiciones de impregnación (las condiciones de temperatura y presión) para garantizar un grado de cobertura de la superficie favorable y un grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla favorable requiere considerable habilidad.

25 En otras palabras, independientemente del procedimiento usado para producir un preimpregnado de acuerdo con la presente invención, durante la impregnación la resina matriz penetra en el interior de la tela tejida a lo largo de las intersecciones de tejido desde la superficie, y se exuda desde las intersecciones de tejido en la superficie opuesta, lo que quiere decir que el número de partes de isla que no cubren las intersecciones de tejido es esencialmente nula.

30 Otra realización de referencia que no es parte de la invención es un material intermedio para moldeado de FRP en el que un sustrato que contiene esencialmente no composición de resina termoendurecible impregnada se une a al menos una cara del preimpregnado que comprende una resina matriz y fibras de refuerzo, en el que el grado (B)/(A) entre el espesor (A) del preimpregnado, y el espesor (B) del sustrato está dentro de un intervalo de 0,1 a 2,5.

35 (Resina matriz)

No hay restricciones particulares en cuanto a la resina matriz usada en esta realización de referencia, aunque desde los puntos de vista de la manipulación del preimpregnado, tales como las características de pegajosidad y drapeado, y la moldeabilidad, se prefieren las resinas termoendurecibles. Ejemplos de resina termoendurecible que forma el componente principal de la composición de resina termoendurecible incluyen resina epóxicas, resinas fenólicas, resinas de bismaleimida, resinas BT, resinas de éster cianato, y resinas de benzoxazina, aunque se prefieren las resinas epóxicas, puesto que su adhesión superior a fibras de refuerzo mejora las propiedades mecánicas del producto de FRP. Además, también se prefieren las resinas fenólicas, puesto que no solo presentan retardancia de llama excelente, sino que también son idealmente adecuadas para los procedimientos de producción de preimpregnados de tipo lacado.

(Fibras de refuerzo)

50 No hay restricciones particulares en cuanto a las fibras de refuerzo usadas en el preimpregnado de esta realización de referencia, y se puede usar cualesquiera fibras que ofrezcan resistencia alta y elasticidad alta, incluyendo fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de aramida, fibras de boro y fibras de PBO. De estas, se prefieren las fibras de refuerzo que usan bien fibra de vidrio o fibra de carbono, puesto que ofrecen un excelente equilibrio entre elasticidad y resistencia, y obtienen FRP con propiedades mecánicas excelentes.

55 (Procedimiento de producción del preimpregnado)

60 El procedimiento para producir un preimpregnado usado en la realización de referencia anterior puede utilizar el procedimiento de fusión en caliente descrito anteriormente, aunque incluso cuando se usa un preimpregnado que se ha producido por un procedimiento de lacado, el moldeado en horno aún es capaz de producir un producto moldeado con no huecos internos o picaduras superficiales, lo que significa que los efectos anteriores son particularmente significativos para preimpregnados producidos mediante un procedimiento de lacado.

65 Un procedimiento de lacado es un procedimiento de producción de preimpregnados en el que las fibras de refuerzo se impregnan con una composición de resina termoendurecible que se ha diluido con un disolvente, y el disolvente se elimina posteriormente. Procedimientos adecuados para impregnar las fibras de refuerzo con la solución de disolvente incluyen la inmersión de las fibras de refuerzo en la solución de composición de resina termoendurecible o

la aplicación de la solución a un rodillo y, a continuación, la transferencia de la solución a las fibras de refuerzo usando el rodillo. No obstante, efectuar la impregnación mediante la inmersión de las fibras de refuerzo en la solución proporciona impregnación superior de la solución de la composición de resina termoendurecible en las fibras de refuerzo, y, por consiguiente, se prefiere. Además, procedimientos adecuados para eliminar el disolvente incluyen secadores de aire templado o caliente, o secar a presión reducida, aunque el secado por aire templado es el más preferente en términos de productividad.

(Preimpregnado y sustrato)

Un material intermedio para moldeado de FRP de acuerdo con la realización de referencia anterior comprende el preimpregnado anteriormente mencionado con un sustrato que contiene esencialmente no composición de resina termoendurecible impregnada unida a al menos una cara del preimpregnado. Permitiendo que este sustrato funciones como un circuito de desaireación, pueden eliminarse cualesquiera bolsas de aire durante el moldeado, lo que quiere decir que el sustrato lleva a cabo una importante función en la prevención de la aparición de huecos internos y picaduras superficiales en el producto moldeado. Si un sustrato se une a ambas superficies de un preimpregnado, entonces el circuito de desaireación es más grande que el generado cuando el sustrato se une a solo una superficie, lo que puede ofrecer ventajas en algunos casos. No obstante, la pérdida de pegajosidad en ambas superficies puede provocar un deterioro en la productividad, y como tal, en muchos casos, un sustrato solo se une preferentemente a una superficie, u y la otra superficie queda con el preimpregnado expuesto, con lo que se mantiene la pegajosidad favorable.

Como se describe anteriormente, en un material intermedio para moldeado de FRP de acuerdo con la realización de referencia anterior, el sustrato actúa de circuito de desaireación durante el moldeado, actuando como un paso para guiar el aire fuera de la estructura durante el procedimiento de moldeado. No obstante, durante el moldeado, el sustrato también debe impregnarse de la resina matriz que está impregnada en las fibras de refuerzo, de modo que después del moldeado, se obtiene un único producto moldeado integrado de un cuerpo que contiene no huecos internos o picaduras superficiales. Como resultado, el sustrato debe comprender suficientes salidas de aire para funcionar de forma satisfactoria, como el circuito de desaireación, pero también debe tener una cantidad de salidas de aire que se puedan llenar completamente por la resina matriz durante el procedimiento de moldeado. Por consiguiente, la cantidad de salidas de aire dentro del sustrato debe coincidir con el preimpregnado usado en esta realización de referencia. Como resultado de cuidadosas investigaciones, se descubrió que la cantidad favorable de salidas de aire podría lograrse controlando el grado entre los valores de espesor respectivos para el preimpregnado y el sustrato. Específicamente, el grado $(B)/(A)$ entre el espesor (A) del preimpregnado, y el espesor (B) del sustrato debe estar dentro de un intervalo de 0,1 a 2,5. Como se describe anteriormente, el sustrato debe comprender suficientes salidas de aire para funcionar de forma satisfactoria como el circuito de desaireación, pero estas salidas de aire deben de llenarse completamente por la resina matriz durante el procedimiento de moldeado. El límite inferior del intervalo anterior es incluso preferente de 0,15 o mayor, y más preferente de 0,2 o mayor. Si el grado es menos de 0,1, entonces asegurar suficientes salidas de aire para que el sustrato funcione de forma satisfactoria como el circuito de desaireación se vuelve difícil, y el aire puede quedar atrapado después del moldeado. Por otro lado, el límite superior del intervalo anterior es incluso más preferente no más de 1,5, y es más preferente de 1,1 o menos. Si el grado supera el 2,5, entonces las salidas de gas pueden no llenarse completamente durante el procedimiento de moldeado, lo que quiere decir que puede quedar aire residual después del moldeado.

(Medida del espesor del preimpregnado y del sustrato)

En esta descripción, el espesor (A) del preimpregnado y el espesor (B) del sustrato se refieren a valores medidos usando calibradores vernier. Durante la medida, se debe llevar cuidado para garantizar que los calibradores vernier se presionan contra el preimpregnado o el sustrato, de forma que el espesor no varíe. Particularmente, en el caso del sustrato, si hay una preocupación de que incluso con los calibradores vernier presionados contra el sustrato, el error de medida durante la medida es excesivamente grande, entonces se toma preferentemente una fotografía de la sección transversal del sustrato y se agranda, de modo que las medidas se pueden realizar con un error mínimo. Además, en aquellos casos donde un sustrato se une a ambas superficies del preimpregnado, la suma de los valores de espesor individuales para los dos sustratos se usa como el valor del espesor (B) .

(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 las capas cuando se laminan las capas del material intermedio para moldeado de FRP. Ejemplos adecuados de dichos materiales 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 está preferentemente en forma de material fibroso, y los materiales adecuados incluyen telas tejidas formados a partir de fibras, así como materiales en los que las fibras estén alineadas

de forma unidireccional y telas no tejidas. De estos, las telas no tejidas son particularmente deseables, ya que ofrecen una formación sencilla del circuito de desaireación.

5 Además, el material para el sustrato también puede usar fibras de resina no termoplástica, y las fibras de refuerzo son 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.

10 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 las dos entre sí de manera que los respectivos ángulos de alineación sean diferentes permite realizar con mayor facilidad la etapa de laminado durante el laminado cuasiisótropo o similar, y por consiguiente, se prefiere. 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 general, el FRP es isótropo y presenta no anisotropía en cuanto a las propiedades del FRP.

15 Por otro lado, 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 relativa 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.

20 (Moldeado usando preimpregnados o materiales intermedios para moldeado de FRP de acuerdo con la presente invención)

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

30 En un procedimiento para producir FRP de acuerdo con la presente invención, el curado principal se realiza 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 realiza a una temperatura de no más de 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.

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

40 Un preimpregnado o material intermedio para moldeado de FRP 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 sean adecuados para el moldeado con bolsa de vacío y moldeado en horno.

45 Independientemente de si se usa o no moldeado en horno, cuando se realiza el moldeado usando un preimpregnado o un material intermedio para moldeado de FRP de acuerdo con la presente invención, el preimpregnado o material intermedio para moldeado de FRP preferentemente se lamina y después se pone al vacío, de manera que se pueda eliminar completamente el aire contenido en el interior del preimpregnado o material intermedio para moldeado de FRP antes de que se eleve la temperatura. Concretamente, se prefiere un grado de vacío de no más de 600 mmHg (80 kPa), e incluso más deseable es un grado de vacío de no más de 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 bloqueara de forma no deseada antes de que el aire contenido en el preimpregnado o material intermedio para moldeado de FRP haya sido eliminado por completo. Además, si la atmósfera del procedimiento se vuelve a llevar a una presión normal en medio del procedimiento de moldeado, entonces hay un riesgo de que el aire que ya ha sido eliminado vuelva a penetrar en el interior del preimpregnado o material intermedio para moldeado de FRP, y, a consecuencia de ello, el vacío se mantiene preferentemente a lo largo de todo el procedimiento de moldeado.

50 Además, cuando el moldeado se realiza usando un preimpregnado o un material intermedio para moldeado de FRP de acuerdo con la presente invención, la estructura se mantiene preferentemente durante al menos 1 hora, antes del curado, y mientras la viscosidad de la resina matriz no es más de 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 es mantener la estructura mientras la viscosidad de la resina matriz no es

de más de 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 procedimiento preferido para el moldeo de un FRP usando bien un preimpregnado o un material intermedio para moldeo de FRP de acuerdo con la presente invención, implica elevar la temperatura desde una temperatura de al menos 20 °C por debajo de la temperatura de moldeo hasta la temperatura de moldeo a un ritmo de no más de 1 °C/minuto. La elevación de la temperatura se inicia una vez que se ha establecido el vacío, y se realiza manteniendo el estado de vacío, aunque durante la etapa de elevación de la temperatura, si la resina comienza a moverse de forma muy repentina, entonces 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 50 Torr (6,65 kPa), y este aire atrapado puede originar huecos residuales entre las 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 expulsa hasta la más mínima cantidad de aire residual que quede en el producto moldeado. Para lograr este objetivo, el ritmo del incremento de 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 moldeo típicas, la disminución del ritmo de incremento de la temperatura hasta un valor de no más de 1 °C/minuto desde una temperatura al menos 20 °C por debajo de la temperatura de moldeo produce un efecto favorable, y, por consiguiente, se prefiere. Se prefiere incluso más una reducción del ritmo del incremento de la temperatura hasta un valor de no más de 1 °C/minuto desde una temperatura al menos 30 °C por debajo de la temperatura de moldeo, y es particularmente deseable reducir el ritmo desde una temperatura al menos 40 °C por debajo de la temperatura de moldeo. Además, se prefiere incluso más disminuir el ritmo del incremento de temperatura hasta un valor de no más de 0,7 °C/minuto, y hasta no más de 0,5 °C/minuto es particularmente deseable.

30 Además, cuando los preimpregnados o materiales intermedios para moldeo de FRP 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 o materiales intermedios para moldeo de FRP, 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.

35 Ejemplos

40 En la serie de ejemplos de referencia 1 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 3 que no están cubiertos por la invención descritos 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.

45 Composición de resina matriz

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

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

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

55 (una resina epóxica de bisfenol A (sólida a temperatura ambiente) fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)

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

60 DCMU99 (3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea, fabricada por Hodogaya 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.

Fibras cortas de resina termoplástica

65

Se sometió nailon 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 un impacto

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

Procedimiento de medida de Tg

- 10 Usando un dispositivo RDA-700 fabricado por Rheometrics Inc., o un espectrómetro viscoelástico con funcionalidad equivalente, se elevó la temperatura desde 0 °C aproximadamente a un ritmo de 2 °C/minuto, y se midió el coeficiente de elasticidad de la elasticidad (G') de la muestra. Los resultados de las medidas se representaron en un gráfico con la temperatura a lo largo del eje horizontal y el logaritmo de G' a lo largo del eje vertical, como se muestra en la FIG. 8, se dibujó una tangente L1 desde la región vítrea y se dibujó otra tangente L2 desde la región de transición, y la temperatura que se corresponde con el punto de intersección C de las dos tangentes se usó como Tg (véase la FIG. 8).

Viscosidad mínima

- 20 Usando un analizador dinámico (RDA-200) fabricado por Rheometrics, Inc., se llevaron a cabo medidas de la viscosidad desde la 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

- 30 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 calentada 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.

Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla

- 40 De la misma manera que se describe anteriormente para la medida 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 de rodillos metálica calentada en condiciones que incluían 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.

- 50 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 tejido (Y) dentro de la tela tejida de fibra de refuerzo en la superficie con patrón mar-isla. Después se calculó el grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla a partir de la fórmula (1).

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

- 55 Usando el procedimiento descrito a continuación, se presionó 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, haciendo muy visible cualquier permitiendo evaluar si existían picaduras o no.

- 60 Evaluación de los huecos del FRP

- 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. Después se realizó una evaluación de si existían algunos huecos o no mediante la inspección de la fotografía de la sección transversal. Evaluación de la pegajosidad

5 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 de referencia 1, que no está cubierto por la invención)

10 La resina matriz se aplicó de manera uniforme a una lámina de desmoldeado con un peso de resina de 430 g/m, con lo cual se formó una película de resina. Esta película de resina se suministró a un trozo de paño de fibra de carbono TRK510, fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (peso de fibra 646 g/m², sarga de 2/2) desde la superficie inferior del paño, con lo cual se impregnó de resina el paño 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 %.

15 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 realizó 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.

20 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.

25 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 trasversal resultante, no presentaba huecos internos visibles.

(Ejemplo comparativo 1, que no está cubierto por la presente invención)

30 A excepción de la alteración de la temperatura de impregnación a 70 °C, se preparó un preimpregnado de la misma manera que el ejemplo de referencia 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 trasversal central del panel de la misma manera que en el ejemplo 1, se observó una pluralidad de huecos internos.

(Ejemplo comparativo 2, que no está cubierto por la presente invención)

35 Se preparó una película de resina de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, y después se formó un preimpregnado. No obstante, la impregnación del paño 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 de 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.

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

45 Un trozo de paño de fibra de carbono TR3110 (número de filamentos 3000, ligamento tafetán, peso 200 g/m², fabricado 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.

50 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 lámina de desmoldeado de los preimpregnados enfrentada a la superficie de mecanizado. La operación de laminación de los preimpregnados no presentó ningún problema en absoluto.

5 Bajo las condiciones de moldeo 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, durante 1 hora, con lo cual se obtuvo un panel cuadrado de 1 m.

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

(Ejemplo de referencia 4)

15 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 de referencia 1, y esta se impregnó en un TRK510 La temperatura de impregnación se ajustó en 50 °C. Cuando se midió el grado de impregnación de resina del preimpregnado obtenido de este modo, el resultado fue de un 60 %.

20 Usando este preimpregnado, se moldeó un producto moldeado con la forma mostrada en la FIG.3. Como troquel de moldeo 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 desmoldeo enfrentada a la superficie de mecanizado y, posteriormente, se dispusieron los preimpregnados de manera que la cara de la lámina de desmoldeo se situara frente a la cara opuesta de la capa previa. La operación de laminado de los preimpregnados no presentó ningún problema en absoluto.

25 Bajo las condiciones de moldeo 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.

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

(Ejemplo de referencia 5, que no está cubierto por la presente invención)

35 Usando la resina usada en el ejemplo 1, y usando un tejido no ondulado Quadraxial-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·m², peso1076 g/m²) fabricado por Saertex Co., Ltd. como un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 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 %.

40 Se preparó un laminado de 2 capas con las superficies del preimpregnado orientadas en la misma dirección, y después se moldeó un FRP. El moldeo se realizó bajo las mismas condiciones de moldeo que en el ejemplo de referencia 1. El producto moldeado obtenido de este modo no presentaba huecos internos ni picaduras superficiales.

45 (Ejemplo de referencia 6, que no está cubierto por la presente invención)

50 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.

55 Usando un rodillo de recubrimiento, se aplicó esta composición de resina a una lámina de desmoldeo con un peso de resina de 133 g/m. Esta película de resina se suministró a temperatura ambiente a una superficie de un trozo de paño 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 de

60 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 %.

65 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 moldeo en horno para moldear un panel de 500 mm x 500 mm. Bajo las condiciones de moldeo 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.

5 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 el impacto, el resultado fue un valor sumamente elevado, de 262 MPa.

(Ejemplo comparativo 3, que no está cubierto por la presente invención)

10 Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 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 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 %.

15 El preimpregnado obtenido de este modo se laminó y se moldeó de la misma manera que en el ejemplo de referencia 6, dando lugar a un panel de CFRP. Este panel de CFRP presentaba picaduras y su aspecto externo era pobre. 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 el impacto para este panel, el resultado fue bajo, y 222 MPa.

20 (Ejemplo de referencia 7, que no está cubierto por la presente invención)

25 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-12L alineadas de forma unidireccional con fibra de poliéster, se formó un preimpregnado exactamente de la misma manera que en el ejemplo de referencia 6. El grado de impregnación de resina del preimpregnado obtenido de este modo fue de un 45 %.

30 El preimpregnado obtenido de este modo se laminó y se moldeó de la misma manera que en el ejemplo de referencia 6, 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 el impacto para este panel de la misma manera que en el ejemplo 6, el resultado fue muy alto, de 325 MPa.

(Ejemplo comparativo 4, que no está cubierto por la presente invención)

35 Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 7. 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 %.

40 El preimpregnado obtenido de este modo se laminó y se moldeó de la misma manera que en el ejemplo de referencia 7, 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 el impacto para este panel de la misma manera que en el ejemplo de referencia 6, el resultado fue de 283 MPa, considerablemente más bajo que el observado para el ejemplo 7.

45 (Ejemplo de referencia 8, que no está cubierto por la presente invención)

50 (A) Un paño de fibra de carbono TRK530 (peso de fibra 646 g/m² 2/2 sarga, espesor de 355 µm), fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., se usó como el sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, y

(B) una resina epóxica #830, fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., que se puede curar mediante calentamiento a 80 °C durante 2 horas, se usó como composición de resina que se puede curar.

55 Se aplicó la composición de resina que se puede curar (B) una lámina de desmoldeado con un peso de resina de 175 g/m². Una de estas láminas de desmoldeado, a continuación, se unió a las superficies superior e inferior del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina (A), con ambas de las superficies de composición de resina que se puede curar orientadas hacia dentro. Se realizó la unión a temperatura ambiente, con la pegajosidad de la composición de resina que se puede curar (B) usada para efectuar la unión. Cuando el material intermedio de moldeo de FRP obtenido de este modo se abrió y se inspeccionó el interior, se encontró que las partes en las que la composición de resina que se puede curar no se había impregnado existían como una parte continua.

60 Se preparó un laminado de 10 capas del preimpregnado producido de este modo, con los preimpregnados alineados en la misma dirección, y se moldeó un panel de CFRP de 800 mm x 800 mm. Bajo las condiciones de moldeo usadas, primero se confirmó que la presión atmosférica había caído a no más de 700 mmHg, y la temperatura se elevó, a continuación, desde la temperatura ambiente a un ritmo de 1 °C/minuto, y se mantuvo a 50 °C durante 3 horas, antes de que se procediera con el incremento de la temperatura y se continuara el calentamiento a 80 °C

durante 2 horas, con lo que se curó el laminado. La viscosidad de la resina #830 resina a 50 °C, medida usando un dispositivo DSR200 fabricado por Rheometrics, Inc., con un ritmo de incremento de la temperatura de 2 °C/minuto, fue de 3500 poise.

- 5 La superficie del panel de CFRP producido no presentaba picaduras en absoluto. Además, cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó la sección transversal, no fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo comparativo 5, que no está cubierto por la presente invención)

- 10 Se preparó un preimpregnado usando el mismo material que el en ejemplo de referencia 8. No obstante, la resina se aplicó en un peso de 350 g/m², y se unió solo a una superficie del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina (A). El material intermedio de moldeo de FRP obtenido de este modo se moldeó de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, con lo que se obtuvo un panel de FRP.

- 15 Aunque no se observaron picaduras en la superficie del panel de CFRP producido, cuando se cortó el panel a través del centro y se inspeccionó la sección transversal cortada, fue visible una pluralidad de pequeños huecos internos. (Ejemplo comparativo 6, que no está cubierto por la presente invención)

- 20 Se preparó un preimpregnado usando el mismo material que el en ejemplo de referencia 8. La resina se aplicó en un peso de 175 g/m² de la misma manera que en el ejemplo de referencia 8, pero en lugar de simplemente unir la resina a ambas superficies del sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina (B), la estructura se hizo pasar dos veces a través de una prensa de fusión bajo condiciones de 60 °C, 0,1 MPa, a una velocidad de 25 cm/minuto, con lo que se aseguró buena impregnación. Cuando se cortó el preimpregnado producido de este modo a través del centro y se inspeccionó la sección transversal cortada, la composición de resina que se puede curar se había impregnado en el centro del sustrato, y aunque unas pocas partes con no composición de resina que se puede curar fueron visibles, cada una de estas partes no impregnadas quedó dividida por la composición de resina que se puede curar.

El preimpregnado producido se moldeó de la misma manera que en el ejemplo de referencia 8, obteniendo

- 30 un panel de FRP, pero la superficie del panel de FRP obtenido de este modo contenía una pluralidad de picaduras. Además, cuando se cortó el panel a través del centro y se inspeccionó la sección transversal cortada, fueron visibles un gran número de huecos internos variables en tamaño.

(Ejemplo de referencia 9, que no está cubierto por la presente invención)

- 35 Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 8. Sin embargo, como la composición de resina que se puede curar (B) se usó una composición de resina epóxica que era susceptible de ser curada mediante calentamiento a 80 °C durante 2 horas, formada mezclando de manera uniforme los componentes de resina descritos a continuación a una temperatura de 55 °C, y cuando se aplicó esta composición de resina que se puede curar (B) a la lámina de desmoldeo, se usó un peso de resina de 215 g/m².

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

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

Novacure HX3722 (un agente de curación latente basado en microcápsulas, fabricado por Asahi Kasei Corporation) 10 partes en masa.

- 50 Omicure 94 (un agente de curación latente basado en aminas, fabricado por PTI Japan Co., Ltd.) 5 partes en masa.

- 55 Usando el preimpregnado obtenido de este modo, se produjo un panel de CFRP de la misma manera que en el ejemplo de referencia 8. La superficie del panel de CFRP producido no presentaba picaduras en absoluto. Además, cuando se cortó el panel de CFRP a través del centro y se inspeccionó la sección transversal cortada, no fueron visibles huecos internos. Adicionalmente, cuando se midió la resistencia a la flexión del producto de panel de CFRP de acuerdo con ASTM D790, se obtuvo un valor de resistencia alto de 680 MPa.

(Ejemplo comparativo 7, que no está cubierto por la presente invención)

- 60 Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 9. No obstante, tras la unión de la película de resina, la estructura se hizo pasar dos veces a través de una prensa de fusión bajo condiciones de 60 °C, 0,1 MPa, y una velocidad de 25 cm/minuto, con lo que se aseguró buena impregnación. Cuando se cortó el preimpregnado producido de este modo, y se inspeccionó la sección transversal cortada, la resina matriz se había impregnado en el centro del sustrato, y aunque unas pocas partes con no resina matriz fueron visibles, cada una de estas partes no impregnadas quedó dividida por la resina matriz, y no existía parte no impregnada continua.

65

Usando el preimpregnado producido, se produjo un panel de CFRP de la misma manera que en el ejemplo de referencia 9. La superficie del panel de CFRP obtenido de este modo contenía una pluralidad de picaduras. Además, cuando se cortó el panel a través del centro y se inspeccionó la sección transversal cortada, fueron visibles un gran número de huecos internos variables en tamaño. Además, cuando se cortó el panel de CFRP a través del centro y se inspeccionó la sección transversal cortada, no fueron visibles huecos internos. Adicionalmente, cuando se midió la resistencia a la flexión del producto de panel de CFRP de acuerdo con ASTM D790, se obtuvo un valor de 420 MPa, que era más bajo que el observado para el ejemplo de referencia 9.

10 Ejemplo 10

Se aplicó una composición de resina epóxica (#340, fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., viscosidad mínima de 20 poise) de manera uniforme a una lámina de desmoldeado en la que una superficie de la misma está tratada para el desmoldeado, usando un recubrimiento por rodillos, en un peso de 133 g/m². A continuación, una tela tejida de fibra de carbono fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (TRK510 (peso de fibra: 646 g/m²)) se unió a la cara de la lámina de soporte de resina. A continuación, otra lámina de desmoldeado que había sufrido tratamiento para desmoldeado de la misma manera que se describe anteriormente se revistió sobre la cara de tejido de fibra de carbono, de tal forma que se dispone una superficie tratada para el desmoldeado sobre la superficie de la tela. A continuación, la estructura resultante se prensó y se calentó haciéndola pasar a través de un par de rodillos calentados a 40 °C, con lo que se formó un preimpregnado.

El preimpregnado obtenido de este modo tenía un grado de cobertura de la superficie de la composición de resina del 3 %, y el grado de cobertura de intersecciones de tejido para las partes de isla de la composición de resina que existía en la superficie era del 60 %. Además, la evaluación de la aptitud para el moldeo mostró que el preimpregnado presentaba una pegajosidad favorable, se adhirió favorablemente a una placa de acero.

Usando este preimpregnado, se produjo un FRP de la manera que se describe a continuación. Se laminaron 10 láminas de preimpregnado que se habían cortado en dimensiones de 20 cm de largo x 20 cm de ancho. Este laminado se dispuso en una placa base de acero (espesor de 2 mm), cuya superficie se había tratado con un agente desmoldeador. Posteriormente, se colocaron secuencialmente encima del laminado una película de politetrafluoroetileno que contenía orificios de 2 mm de diámetro en intervalos de 10 cm, un paño de nailon de peso 20 g/m², y una tela no tejida de fibra de vidrio de peso g/m². A continuación, se cubrió y selló la estructura resultante usando una película de nailon. A continuación, se colocó a presión reducida el espacio sellado dentro de la película de nailon exterior, y mientras se mantuvo la presión a no más de 600 mmHg, se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 130 °C a un ritmo de 2 °C/minuto, y a continuación se mantuvo a 130° C durante 2 horas, con lo que se obtuvo un FRP.

Cuando el FRP producido de este modo se sometió a las evaluaciones descritas anteriormente, se encontró que la superficie sobre la cara de la placa base del FRP moldeado tenía un aspecto externo favorable sin picaduras, y una fotografía en sección transversal reveló no huecos entre o en el interior de las capas.

(Ejemplos 11 a 14)

Usando la misma composición de resina y tela tejida de fibra de refuerzo que los usadas en el ejemplo 10, se prepararon una serie de preimpregnados de tela reforzada con fibras con los grados de cobertura de la superficies respectivos mostrados en la tabla 1 realizando una pluralidad de repeticiones de prensado y calentamiento con un rodillo calentado a 40°. Cada uno de los preimpregnados tenía un grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla del 60 %.

La evaluación de los preimpregnados de la misma manera que en el ejemplo 10 reveló que todos los preimpregnados tenían propiedades de manipulación favorables, y los FRP producidos tenían aspectos favorables, y no huecos.

(Ejemplos 15 y 16)

Los preimpregnados se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 11, pero las condiciones se alteraron para producir un grado de cobertura de la superficie de la composición de resina del 40 %. El número de repeticiones de la etapa de impregnación que usan la prensa de rodillos calentada se ajustó para producir grados de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla del 100 % y 50 % respectivamente. La evaluación de estos preimpregnados de la misma manera que en el ejemplo 10 reveló que ambos preimpregnados tenían propiedades de manipulación favorables, y ambos FRP producidos tenían aspectos externos favorables, y también presentaban no huecos entre o en el interior de las capas.

(Ejemplos 17 a 21)

Con las excepciones de alterar la temperatura durante la impregnación hasta 60 °C en el caso del ejemplo 17, incrementar la viscosidad mínima de la composición de resina epóxica como se muestra en la tabla 2 en el caso de

los ejemplos 18 y 19, y alterar el peso de la fibra de carbono como se muestra en la tabla 2 en el caso de los ejemplos 20 y 21, los preimpregnados se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 10. Todos los preimpregnados presentaban una pegajosidad favorable, y todos los FRP producidos tenían aspectos externos favorables y presentaban no huecos.

5 (Ejemplos 22 y 23)

10 Con las excepciones de alterar la viscosidad mínima hasta 1100 poise en el caso del ejemplo 22, alterar el peso de fibra hasta 3600g/m² en el caso del ejemplo 23, y ajustar los otros valores como se muestra en la tabla 2, los preimpregnados se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 10. La pegajosidad de estos preimpregnados era buena. Por otro lado, los FRP producidos a partir de estos preimpregnados sí contenían huecos internos, aunque se obtuvieron FRP con no picaduras.

15 (Ejemplo 24)

20 Con la excepción de aplicar la composición de resina sobre la lámina de desmoldeado con un peso uniforme por unidad de área de superficie de 266 g/m², se realizó la preparación de la misma manera que en el ejemplo 10, hasta e incluyendo el calentamiento y prensado usando un par de rodillos calentados. A continuación, se despegó la lámina de soporte de resina, se unió la TR3110 a la misma superficie y, a continuación, una lámina de desmoldeado similar a la descrita anteriormente se revistió sobre la cara de la TR3110 recién unida. A continuación, se prensó y calentó de nuevo la estructura resultante haciéndola pasar a través de un par de rodillos calentados a 40 °C, y se despegó lámina de desmoldeado revestida, con lo que se obtuvo un preimpregnado en el que ambas caras presentaban un patrón mar-isla

25 El grado de cobertura de la superficie del preimpregnado obtenido de este modo, totalizado a lo largo de ambas superficies, fue del 50 %, y el grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla fue del 60 %. Asimismo, este preimpregnado se adhirió favorablemente a la lámina de acero y se consideró que tenía un buen nivel de pegajosidad. Además, cuando se usó este preimpregnado para realizar las evaluaciones de moldeo descritas anteriormente, el FRP moldeado tenía un aspecto externo favorable con no picaduras superficiales, y no se observaron huecos internos.

30 (Ejemplos comparativos 8 a 10)

35 Con las excepciones de alterar los grados de cobertura de las superficies, los grados de cobertura de intersecciones de tejidos de las partes de isla, y los pesos de fibra hasta los valores mostrados en la tabla 3, los preimpregnados se prepararon de la misma manera que en el ejemplo de referencia 9 y, a continuación, se evaluaron. Los resultados de evaluación mostraron que el ejemplo comparativo 8, que tenía un grado de cobertura de la superficie más bajo que el del ejemplo 10, solo presentó pegajosidad débil y tenía propiedades de manipulación pobres. Por el contrario, el ejemplo comparativo 9, que tenía un grado de cobertura de la superficie excesivamente alto cuando se comparó con el ejemplo 10, y el ejemplo comparativo 10, que tenía un grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla más bajo que el ejemplo 10, producía productos moldeados con picaduras y huecos entre las capas, lo que significa que no podían obtenerse productos con aspectos externos y características mecánicas satisfactorios.

45 Una solución de acetona con composición de resina termoendurecible usada en los ejemplos de referencia 25 a 30 y en los ejemplos comparativos 11 a 14 empleó una solución de acetona que contenía un 60 % en partes en masa de composición de resina epóxica, y se preparó por disolución de una composición de resina epóxica (sólida a temperatura ambiente), que comprende los constituyentes enumerados a continuación, en acetona para dar lugar a una solución homogénea (en lo sucesivo denominada simplemente solución epóxica).

50 Composición de resina epóxica

Epikote 828 (una resina epóxica de bisfenol A (líquida a temperatura ambiente), fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) 50 partes en masa

55 Epikote 1004 (una resina epóxica de bisfenol A (sólida a temperatura ambiente), fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) 30 partes en masa

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

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

(Ejemplo de referencia 25, que no está cubierto por la presente invención)

65 una tela tejida de fibra de carbono Pyrofil TRK510 que usó fibra de carbono tanto para la urdimbre como la trama (fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., 2/2 tela de sarga, peso de fibra 646 g/m², espesor de 0,57 mm) se

impregnó por inmersión en la solución epóxica, y, a continuación, se secó mediante secado por aire templado a 40 °C para eliminar el disolvente, con lo que se obtuvo un preimpregnado con un contenido de resina del 46,7 % en partes en masa (un peso de resina de 564 g/m). Cuando se midió el espesor del preimpregnado con calibradores vernier, el espesor medido (A) fue de 0,85 mm. Usando una tela tejida de fibra de carbono Pyrofil TR3110 que usaba fibra de carbono tanto para la urdimbre como la trama (fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., ligamento tafetán, peso de fibra 200 g/m², espesor (B)=0,23 mm) como un sustrato, el sustrato se unió a una superficie del preimpregnado de tal forma que la urdimbre y la trama se alinearon en la misma dirección que en el preimpregnado, con lo que se formó un material intermedio para moldeado de FRP. Este material intermedio presentaba un grado (B)/(A) de 0,27, el peso de fibra global del material intermedio completo fue de 846 g/m², y el contenido de resina fue del 40 % en partes en masa.

La superficie de la cara del preimpregnado del material intermedio de moldeado de FRP obtenido de este modo se adhirió a un troquel de moldeado, y, a continuación, se formó un laminado de 3 capas revistiendo los materiales intermedios con el mismo ángulo de alineación y las mismas superficies orientadas en la misma dirección, y, a continuación, la lámina plana de 500 mm x 500 mm formada de este modo se sometió a moldeado en horno. Las condiciones de moldeado fueron como sigue: Concretamente, en vacío de no más de 666 Pa (5 Torr), se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 50 °C a un ritmo de 3 °C/minuto, se mantuvo a 50 °C durante 3 horas, y luego se elevó hasta 120 °C a un ritmo de 0,5 °C/minuto, y posteriormente, se mantuvo a 120 °C durante 2 horas, con lo que se obtuvo un panel de FRP.

A pesar de haberse formado por moldeado en horno, como se muestra en la tabla A, el panel de FRP obtenido de este modo presentaba no picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, no fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo de referencia 26, que no está cubierto por la presente invención)

Con las excepciones de alterar el contenido de resina hasta un 57,1 % en partes en masa (un peso de resina de 861 g/m²) y ajustar el espesor (A)=1,1 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25. Usando una tela tejida de fibra de refuerzo (TRK51G, espesor (B)=0,57 mm) como un sustrato, que es igual que los usados en el preimpregnado, se unió el sustrato a una superficie del preimpregnado, con la dirección de alineación de las fibras de refuerzo inclinada 45° con respecto a la del preimpregnado, con lo que se formó un material intermedio para moldeado de FRP. Este material intermedio presentaba un grado (B)/(A) de 0,52, el peso de fibra global del material intermedio completo fue de 1292 g/m², y el contenido de resina fue del 40 % en partes en masa.

El material intermedio de moldeado de FRP obtenido de este modo se laminó con el ángulo de alineación de las fibras de la urdimbre ajustado a [-45° / 0° / 45° / 90° / 90° / 45° / 0° / -45°] y, a continuación, se moldeó en horno de la misma manera que el ejemplo 24, obteniendo un panel de FRP.

En este ejemplo, debido a que el material intermedio era una estructura de doble capa de 0° / 45°, se formó un laminado de 4 capas de unidades de material intermedio.

Como se muestra en la tabla 4, el panel de FRP obtenido de este modo presentaba no picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, no fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo de referencia 27, que no está cubierto por la presente invención)

Con las excepciones de reemplazar un TRK510 con paño de hilado de fibra de vidrio WR800 fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd., y alterar el contenido de resina hasta un 53,3 % en partes en masa (un peso de resina de 450 g/m²) y el espesor (A)=0,71 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25. A continuación, se unió una lámina de Pyrofil TR3110 a una superficie del preimpregnado de tal forma que la urdimbre y la trama se alinearon en la misma dirección que en el preimpregnado, con lo que se formó un material intermedio para moldeado de FRP híbrido de fibra de vidrio/carbono ((B)/(A)=0,32).

A continuación, se formó un laminado de 4 capas revistiendo el material intermedio obtenido de este modo con el mismo ángulo de alineación y las mismas superficies orientadas en la misma dirección, y, a continuación, el laminado se sometió a moldeado en horno de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25, obteniendo un FRP híbrido de fibra de vidrio/carbono. Usando dicho material intermedio fue posible moldear un FRP híbrido con relativa facilidad.

Como se muestra en la tabla 4, el panel de FRP obtenido de este modo presentaba no picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, no fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo de referencia 28)

Con las excepciones de alterar el contenido de resina hasta un 51,9 % en partes en masa (un peso de resina de 697,5 g/m²), y ajustar el espesor (A)=0,96 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo

de referencia 25. Usando como sustrato un Pyrofil TR3110, se unieron los sustratos a ambas las caras superior e inferior del preimpregnado de tal forma que la urdimbre y la trama se alinearon en la misma dirección que en el preimpregnado, con lo que se obtuvo un material intermedio para moldeado de FRP. Este material intermedio presentaba un grado (B)/(A) de 0,24, el peso de fibra de carbono global del material intermedio completo fue de 1064 g/m², y el contenido de resina fue del 40 % en partes en masa.

A continuación, se formó un laminado de 10 capas revistiendo el material intermedio obtenido de este modo con el mismo ángulo de alineación y las mismas superficies orientadas en la misma dirección, y, a continuación, el laminado se sometió a moldeado en horno de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25, obteniendo un panel de FRP.

Como se muestra en la tabla 4, el panel de FRP obtenido de este modo presentaba no picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, no fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo de referencia 29, que no está cubierto por la presente invención)

Con las excepciones de reemplazar la resina epóxica con una solución de metanol con resina fenólica Phenolite 5900 (aproximadamente del 60 % en partes en masa) fabricada por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated, y alterar el contenido de resina hasta un 57,1 % en partes en masa (un peso de resina de 861 g/m²) y el espesor (A)=1,1 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25. A continuación, se unió un lámina de Pyrofil TR3110 a una superficie del preimpregnado de tal forma que las fibras de carbono se alinearon en la misma dirección que en el preimpregnado, con lo que se obtuvo un material intermedio para moldeado de FRP. Este material intermedio presentaba un grado (B)/(A) de 0,21, el peso de fibra de carbono global del material intermedio completo fue de 1292 g/m², y el contenido de resina fue del 40 % en partes en masa.

A continuación, se formó un laminado de 3 capas revistiendo el material intermedio obtenido de este modo con la misma alineación y el panel de FRP de 1000 mm x 1000 mm resultante se sometió, a continuación, a moldeado en horno. El moldeado se realizó en vacío de no más de 666 Pa (5 Torr), y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 90 °C a un ritmo de 0,5 °C/minuto, y, a continuación, se mantuvo a 90 °C durante 20 horas.

Como se muestra en la tabla 4, el panel de FRP obtenido de este modo presentaba no picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, no fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo comparativo 11, que no está cubierto por la presente invención)

Este ejemplo comparativo presenta un ejemplo en el que el sustrato no se une al preimpregnado. Con las excepciones de ajustar el contenido de resina hasta un 40,0 % (un peso de resina de 431 g/m²), y el espesor (A)=0,73 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25.

Sin unir ningún sustrato, se formó un laminado de 8 capas usando solo el preimpregnado, con las alineaciones del preimpregnado ajustadas a [-45° / 10° / 45° / 90° / 90° / 45° / 0° / -45°], y, a continuación, se sometió el laminado resultante a moldeado en horno de la misma manera que el ejemplo 24, con lo que se obtuvo un panel de FRP.

Como se muestra en la tabla 4, el panel de FRP obtenido de este modo contenía una pluralidad de picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, asimismo fue visible una pluralidad de huecos internos.

(Ejemplo comparativo 12, que no está cubierto por la presente invención)

Con las excepciones de alterar el contenido de resina hasta un 40,5 % (un peso de resina de 430 g/m²), y el espesor (A)= 0,74 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25. A continuación, una lámina de paño de fibra de vidrio H20 F5 104 (espesor (B)=0,04 mm) fabricada por Unitika Glass Fiber Co., Ltd. se unió al preimpregnado como el sustrato, obteniendo un material intermedio para moldeado de FRP. Este material intermedio presentaba un grado (B)/(A) de 0,05.

Este material intermedio de moldeado de FRP se sometió a moldeado en horno de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25, obteniendo un panel de FRP. Como se muestra en la tabla 4, el panel de FRP obtenido de este modo contenía picaduras superficiales, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, asimismo fueron visibles huecos internos.

(Ejemplo comparativo 13, que no está cubierto por la presente invención)

Con las excepciones de alterar el contenido de resina hasta un 32,0 % (un peso de resina de 300 g/m²), y el espesor (A)=0,62 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25. Una tela no tejida de fibra de poliéster (peso de fibra de 132 g/m², espesor (B)=1,7 mm) se unió al preimpregnado, obteniendo un material intermedio para moldeado de FRP. Este material intermedio presentó un grado (B)/(A) de 2,74.

Este material intermedio de moldeado de FRP se sometió a moldeado en horno de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25, obteniendo un panel de FRP. Como se muestra en la tabla 4, la superficie del panel de FRP obtenido de este modo contenía una pluralidad de partes no impregnadas de resina, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, asimismo fue visible una pluralidad de huecos internos.

(Ejemplo de referencia 30, que no está cubierto por la presente invención)

Se alinearon unidireccionalmente fibras de carbono Pyrofil TR50S-I2L fabricadas por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. con un peso de fibra de 190 g/m², y, a continuación, se usó el mismo procedimiento que en el ejemplo de referencia 25 para preparar un preimpregnado con un contenido de resina del 30,2 % en partes en masa (un peso de resina de 82,3 g/m²), y un espesor (A)=0,18 mm. Una tela no tejida que comprende fibras de nailon 12 (peso de fibra 20 g/m²) con un espesor (B)=0,32 mm se unió a una superficie del preimpregnado, obteniendo un material intermedio para moldeado de FRP ((B)/(A)=1,78).

A continuación, se formó un laminado de 24 capas revistiendo el material intermedio de moldeado de FRP con la alineación de las fibras de carbono ajustada a [-45° / 0° / 45° / 90°] 3s (en el que, 3s significa un laminado producido repitiendo 3 veces la unidad de repetición de laminación, se une, a continuación, a otro laminado que es una imagen especular. En otras palabras: el laminado de 12 capas inicial se sitúa con la cara de fibras de carbono orientada hacia el troquel, y el laminado de 12 capas posterior se sitúa entonces con la cara de fibras de carbono orientada en la dirección opuesta al troquel). El laminado resultante se sometió a moldeado en horno de la misma manera que el ejemplo 24, obteniendo un panel de FRP.

El panel de FRP obtenido de este modo contenía no picaduras en ninguna de las superficies o entre las capas, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, no fueron visibles huecos internos. Se efectuó una medida de CAI (resistencia de compresión residual tras el impacto) para el panel. La medida de CAI se realizó de acuerdo con el procedimiento SRM2-88 de SACMA. El impacto aplicado fue de 1500 pulgada-libra/pulgada. El resultado de la medida de CAI sobre el panel fue de 350 MPa, un valor alto para un FRP.

(Ejemplo comparativo 14, que no está cubierto por la presente invención)

Con las excepciones de alterar el contenido de resina hasta un 35,0 % (un peso de resina de 102,3 g/m²), y ajustar el espesor (A)=0,19 mm, se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25. Se produjo un laminado de 24 capas solo usando el preimpregnado obtenido de este modo, con la alineación ajustada a [-45° / 0° / 45° / 90°] 3s, y el laminado resultante se sometió a moldeado en horno de la misma manera que en el ejemplo de referencia 25, con lo que se formó un panel de FRP.

El panel de FRP obtenido de este modo tenía unas pocas picaduras superficiales y huecos entre las capas, y cuando se cortó el panel de FRP a través del centro y se inspeccionó el interior, asimismo fueron visibles huecos internos. Además, cuando se realizó una medida de CAI sobre el panel, el resultado fue un comparativamente bajo 210 MPa.

Tabla 1

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Grado de cobertura de la superficie (%)	3	20	40	60	80	40	40
Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (%)	60	60	60	60	60	40	100
Viscosidad mínima (poise)	20	20	20	20	20	20	20
Peso de fibra de tela de fibra de refuerzo (g/m ²)	650	650	650	650	650	650	650
Aspecto externo (existencia de picaduras)	No	No	No	No	No	No	No
Existencia de huecos	No	No	No	No	No	No	No
Pegajosidad	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena

Tabla 2

	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Grado de cobertura de la superficie (%)	60	60	60	60	60	60	60	50
Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (%)	50	50	50	50	50	60	60	60
Viscosidad mínima (poise)	20	950	100	500	500	1100	500	20
Peso de fibra de tela de fibra de refuerzo (g/m ²)	650	650	650	50	1500	650	1600	400
Aspecto externo (existencia de picaduras)	No	No	No	No	No	No	No	No
Existencia de huecos	No	No	No	No	No	Sí	Sí	No
Pegajosidad	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena

Tabla 3

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Grado de cobertura de la superficie (%)	2	Sí	70
Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (%)	60	60	35
Viscosidad mínima (poise)	20	20	20
Peso de fibra de tela de fibra de refuerzo (g/m ²)	650	650	650
Aspecto externo (existencia de picaduras)	No	No	Sí
Existencia de huecos	Sí	Sí	Sí
Pegajosidad	pobre	Buena	Buena

Tabla 4

	Ejemplo 25*	Ejemplo 26*	Ejemplo 27*	Ejemplo 28*	Ejemplo 29*	Ejemplo 30*	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14
Fibras de refuerzo del preimpregnado	TRK510	TRK510	WR800	TRK510	TRK510	TR50S-12L	TRK510	TRK510	TRK510	TR50S-12L
Resina matriz del preimpregnado	Resina epóxica	Resina epóxica	Resina epóxica	Resina epóxica	Resina fenólica de	Resina epóxica	Resina epóxica	Resina epóxica	Resina epóxica	Resina epóxica
Contenido de resina del preimpregnado (%)	46,7	57,1	53,3	51,9	57,1	30,2	40,0	40,5	32,0	35,0
Sustrato	TR3110	TRK510	TR3110	TR3110	TR3110	Tela no tejida de fibra de nailon 12	Ninguno	H20	Tela no tejida de fibra de poliéster	Ninguno
Espesor (mm) de preimpregnado (A)	0,85	1,1	0,71	0,96	1,1	0,18	0,73	0,74	0,62	0,19
Espesor (mm) de sustrato (B)	0,23	0,57	0,23	0,23	0,23	0,32	-	0,04	1,7	-
(B)/(A)	0,27	0,52	0,32	0,24	0,21	1,78	-	0,05	2,74	-
Picaduras y huecos en producto moldeado de FRP	No	No	No	No	No	No	Sí	Sí	Sí	Sí

*Ejemplos de referencia

5 TRK510: tela tejida de fibra de carbono Pyrofil TRK510, fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

TR3110: tela tejida de fibra de carbono Pyrofil TR3110, fabricada por Mitsubishi Rayon Co, Ltd.

WR800: paño de hilado de fibra de vidrio WR800, fabricado por Nitto Boseki Co., Ltd.,

10 TR50S-12L: Material unidireccional que comprende fibras de carbono Pyrofil TR50S-12L,

fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.H20: paño de fibra de vidrio K20 F5 104, fabricado por Unitika Glass Fiber Co., Ltd.

15 **Aplicabilidad industrial**

Se puede conservar el nivel de aptitud para el moldeado asociado a los preimpregnados convencionales, al tiempo que se permite la producción de FRP con no huecos internos o picaduras superficiales, pero con un aspecto externo excelente, usando un moldeado únicamente a presión de vacío, sin hacer uso de una autoclave.

20

REIVINDICACIONES

1. Un preimpregnado que comprende un sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina formado a partir de una tela tejida de fibra de refuerzo, y una resina matriz (1), en el que
- 5 al menos una superficie (60) presenta un patrón de tipo mar-isla que comprende partes impregnadas con resina (partes de isla (61)) donde dicha resina matriz (1) está presente en dicha superficie (60), y
- 10 partes de fibra (partes de mar (62)) donde dicha resina matriz (1) no está presente en dicha superficie (60), caracterizado por que
- 15 un grado de cobertura de la superficie de dicha resina matriz (1) en superficies (60) con dicho patrón de tipo mar-isla está dentro de un intervalo de 3 % y 80 %, y
- 20 un grado de cobertura de intersecciones de tejido para dichas partes de isla (61), representado por una fórmula (1) mostrada a continuación, es al menos del 40 %:
- (1) Grado de cobertura de intersecciones de tejido de las partes de isla (%)=(T/Y) x 100
- 25 (en la que T representa un número de partes de isla (61) que cubren las intersecciones de tejido (64), e Y representa un número de intersecciones de tejido (64) dentro de dicha tela tejida de fibra de refuerzo en dicha superficie (60) con dicho patrón de tipo mar-isla).
2. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha resina matriz (1) es una composición de resina termoendurecible.
3. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha composición de resina termoendurecible se puede curar manteniéndola a 90 °C durante 2 horas.
- 35 4. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que una viscosidad mínima de dicha composición de resina termoendurecible de no más de 1000 poise.
5. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha composición de resina termoendurecible comprende resina epóxica como un componente principal.
- 40 6. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha composición de resina termoendurecible también contiene una resina termoplástica, y dicha resina termoplástica no se disuelve dentro de dicha composición de resina termoendurecible.
- 45 7. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha resina termoplástica comprende fibras cortas de resina con una longitud de 1 a 50 mm.
8. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dichas fibras cortas de resina termoplástica tienen un tamaño de no más de 300 tex.
- 50 9. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas fibras de refuerzo son fibra de carbono y/o fibra de vidrio.
10. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina tiene un peso de fibra dentro de un intervalo de 200 g/m² a 1500 g/m².
- 55 11. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina está en una forma seleccionada del grupo que consiste en materiales unidireccionales, telas tejidas, telas de punto, telas trenzadas, telas de fieltro, telas no tejidas, y láminas cosidas.
- 60 12. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina tiene un espesor de al menos 200 µm.
- 65 13. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende las etapas de laminar un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1 y realizar moldeado usando moldeado con bolsa de vacío.

- 5 14. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 13, en el que en dicho procedimiento de moldeo con bolsa de vacío, el curado principal se realiza durante al menos 10 minutos a una temperatura de curado principal de no más de 150 °C, y el moldeo se realiza después a una temperatura que es igual a, o mayor que, dicha temperatura de curado principal.
- 10 15. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 13, las etapas de desairear dicho preimpregnado en condiciones que incluyen una temperatura dentro de un intervalo desde la temperatura ambiente hasta 50 °C y una presión de no más de 6,65 kPa (50 Torr), y realizar moldeo elevando la temperatura hasta una temperatura de moldeo, mientras que dicha presión se mantiene a no más de 6,65 kPa (50 Torr).
- 15 16. 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.
- 20 17. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 16, en el que en dicho procedimiento de moldeo con bolsa de vacío, el curado principal se realiza durante al menos 10 minutos a una temperatura de curado principal de no más de 150 °C, y el moldeo se realiza después a una temperatura que es igual a, o mayor que, dicha temperatura de curado principal.
- 25 18. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 15, en el que un ritmo de incremento de temperatura durante dicha elevación de temperatura hasta dicha temperatura de moldeo se ajusta a no más de 1 °C/minuto cuando parte desde un punto al menos 20 °C por debajo de dicha temperatura de moldeo.

FIG. 1

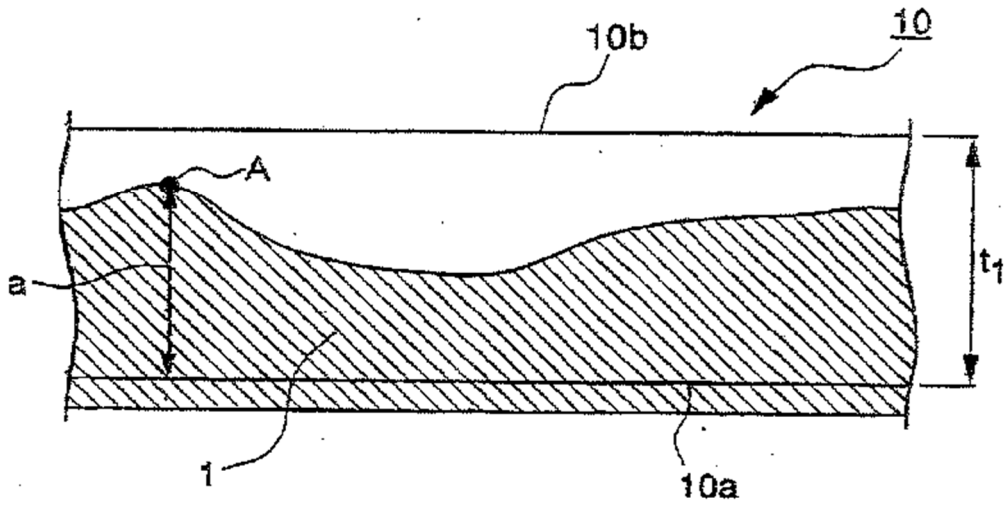


FIG. 2

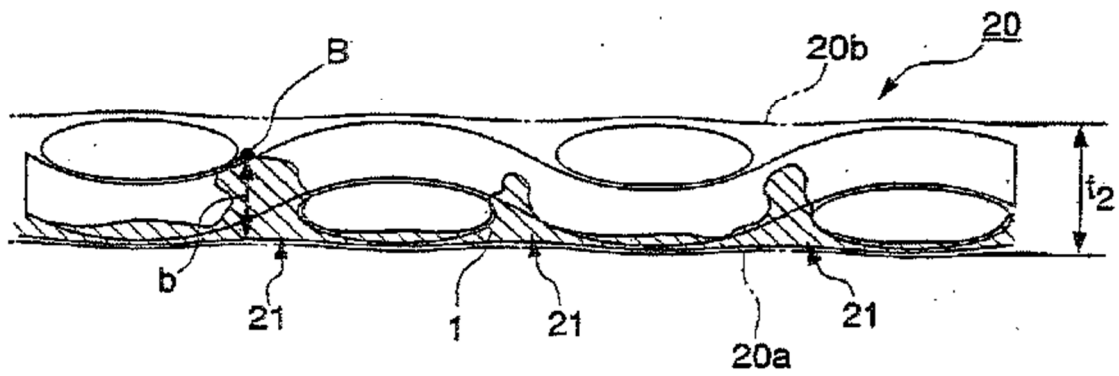


FIG. 3

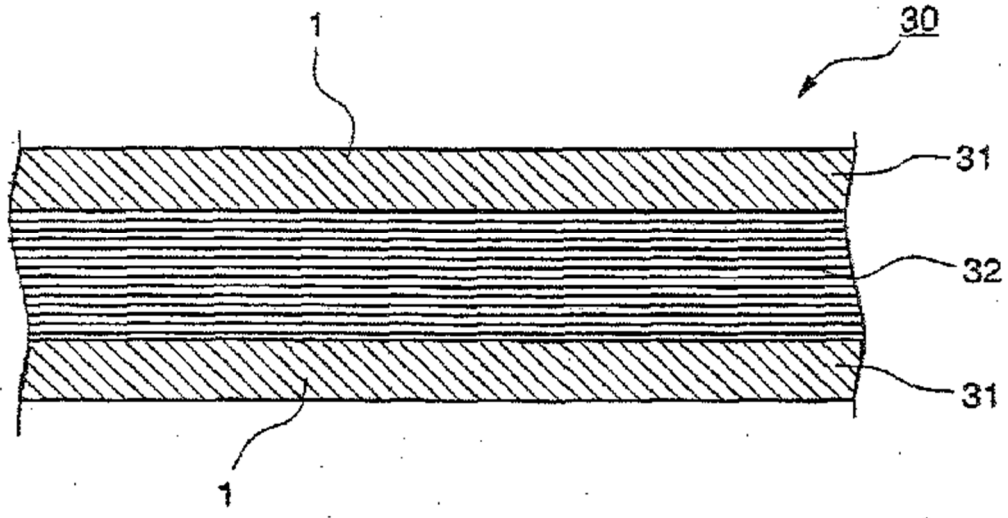


FIG. 4

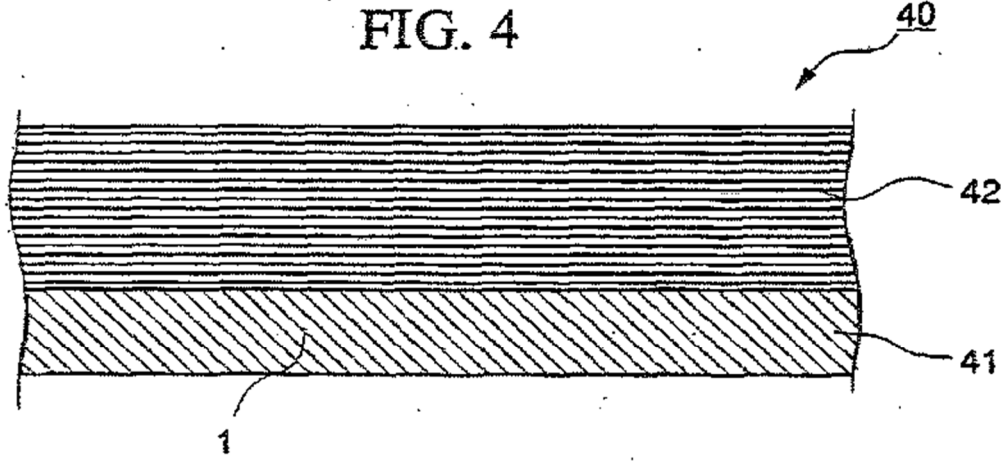


FIG. 5

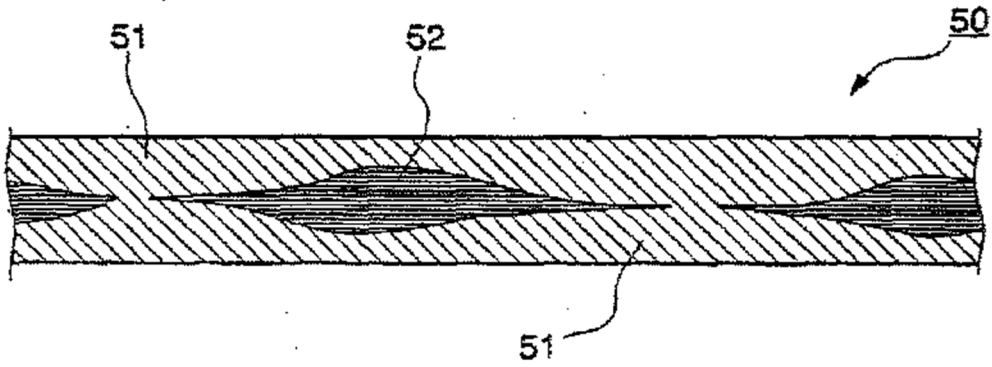


FIG. 6

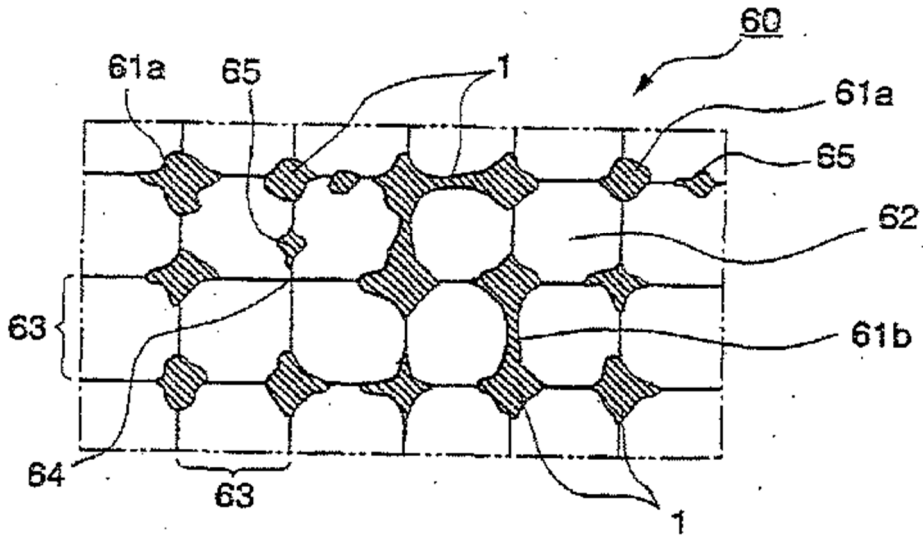


FIG. 7

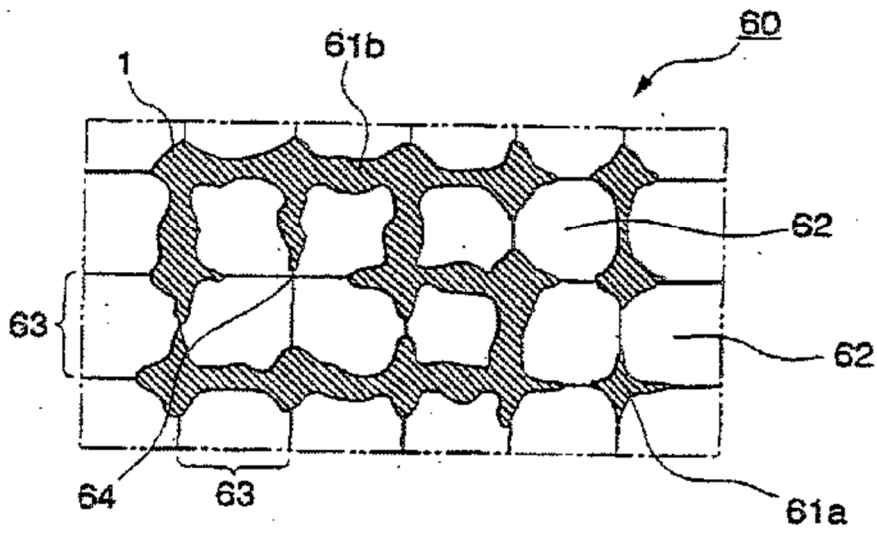


FIG. 8

