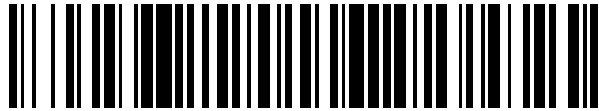


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 555**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/10 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/JP2012/055473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12118208**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12751861 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2682429**

54 Título: **Método para producir un material preimpregnado**

30 Prioridad:

03.03.2011 JP 2011046576

20.01.2012 JP 2012010429

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

24.09.2019

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

ICHINO, MASAHIRO;
KANEKO, MANABU;
KOGA, KAZUKI;
MIURA, TEPPEI;
TERANISHI, TAKUYA;
NUMATA, KIHARU;
MITANI, KAZUTAMI y
SAMEJIMA, TADAO

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 725 555 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

Método para producir un material preimpregnado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir un material preimpregnado que comprende una fibra de refuerzo y una composición de resina de matriz. La composición de resina de matriz es adecuada para un material compuesto reforzado con fibra y un material preimpregnado que usa el mismo.

10 Esta solicitud se basa y reclama el beneficio de prioridad de la solicitud de patente japonesa no. 2011-046576 presentada el 3 de marzo de 2011 y la solicitud de patente japonesa no. 2012-010429 presentada el 20 de enero de 2012.

15 **Antecedentes de la técnica**

El material compuesto reforzado con fibra compuesto por una fibra de refuerzo y una resina de matriz es ligero y tiene características mecánicas superiores. Por tal motivo, el material compuesto reforzado con fibra se usa ampliamente como material estructural para aeronaves, automóviles, barcos, construcción y similares, así como para equipamiento deportivo como palos de golf, cañas de pescar, raquetas de tenis y similares.

Se usan diversos métodos para producir el material compuesto reforzado con fibra. Entre estos, se practica ampliamente un método de impregnación de un conjunto de fibras de refuerzo con una resina de matriz para obtener de ese modo un material preimpregnado en forma de hoja, en forma de cinta o en forma de cordón que se usa como material de base intermedio. Puede usarse una resina curable térmicamente y una resina termoplástica como la resina de matriz usada para el material preimpregnado, y la resina curable térmicamente se usa con más frecuencia.

Se obtiene un producto moldeado (material compuesto reforzado con fibra) laminando el material preimpregnado en varias capas, colocándolo sobre un material de molde y luego calentando. En este caso, la adherencia (propiedad de pegajosidad) apropiada de una superficie del material preimpregnado puede facilitar su colocación sobre el material de molde y la unión de los materiales preimpregnados. Además, si la posición del material preimpregnado colocado sobre el material de molde es incorrecta, es necesario corregir la posición. Por tanto, no se desea una propiedad de pegajosidad excesiva en la superficie del material preimpregnado.

35 Si un producto moldeado que ha de obtenerse tiene una forma curva, se usa un material de molde curvo. En este caso, un material preimpregnado rígido no sigue la forma del material de molde sobre el que se coloca el material preimpregnado. Por tanto, se requiere una flexibilidad apropiada para un material preimpregnado.

Para el moldeo de un material compuesto reforzado con fibra usando un material preimpregnado, generalmente se lamina una pluralidad de materiales preimpregnados de un grosor dado para obtener el material compuesto reforzado con fibra de un grosor deseado. En este caso, en el caso de usar el material como material estructural para vehículos tales como barcos, vehículos ferroviarios y automóviles, así como para molinos de viento y similares, los componentes son de gran tamaño y alto grosor. Debido a esto, para tales propósitos, es ventajoso usar un material preimpregnado de alto grosor. Puede obtenerse un material preimpregnado grueso aumentando el grosor del conjunto de fibras de refuerzo.

En la producción del material compuesto reforzado con fibra, es importante reducir los vacíos generados debido a porciones que no están impregnadas con una resina de matriz dentro del material. Si el material preimpregnado tiene vacíos, los vacíos persisten en el material compuesto reforzado con fibra, que es un producto moldeado, y provoca fallos que conducen a una resistencia mecánica reducida del material compuesto reforzado con fibra. Por tanto, es necesario que el material preimpregnado no tenga vacíos.

Tras la impregnación del conjunto de fibras de refuerzo con la resina de matriz, una viscosidad extremadamente alta de la resina de matriz dificulta la impregnación del conjunto de fibras de refuerzo con la resina de matriz hasta el interior del mismo. Para resolver este problema, se han propuesto el denominado método de laca y el método de barniz. En estos métodos, se combinan una resina curable térmicamente y un disolvente, el conjunto de fibras de refuerzo se impregna con la mezcla, y luego se elimina el disolvente por secado, obteniéndose así un material preimpregnado.

60 Sin embargo, en estos métodos, si la temperatura de secado para eliminar el disolvente es demasiado alta, la resina curable térmicamente se cura en la fase de material preimpregnado. Además, esto puede disolver o modificar el agente de curado en la resina curable térmicamente y es probable que exista un problema de vida útil más corta del material preimpregnado. Este problema es notable particularmente en el caso de usar una resina curable térmicamente con una baja temperatura de curado. Dicho de otro modo, en estos métodos, es difícil eliminar completamente el disolvente en el material preimpregnado. Si queda disolvente, el disolvente se gasifica durante el moldeo y provoca vacíos en el material compuesto reforzado con fibra.

Con el fin de resolver este problema, se ha propuesto un método denominado de película de fusión en caliente. En este método, se forma una película de una resina curable térmicamente (película de resina) sin usar un disolvente, la película de resina se une a una superficie de, por ejemplo, un conjunto de fibras de refuerzo en forma de hoja en el que se alinean haces de fibras de refuerzo, la hoja se calienta para reducir la viscosidad y luego se presuriza para impregnar el conjunto de fibras de refuerzo con la resina curable térmicamente, para obtener así un material preimpregnado. Sin embargo, en el método de película de fusión en caliente, un conjunto de fibras de refuerzo grueso, más específicamente un conjunto de fibras de refuerzo que tiene un peso de 300 g/m² o mayor, no puede impregnarse completamente con la resina curable térmicamente desde la superficie hacia el interior.

Además, la alta viscosidad de la resina de matriz puede inhibir el movimiento del conjunto de fibras de refuerzo durante la impregnación con la resina. Por tanto, en el conjunto de fibras de refuerzo en forma de hoja en el que se alinean haces de fibras, si los haces de fibras de refuerzo no se distribuyen de manera uniforme, la lisura de superficie del material preimpregnado después de la impregnación con la resina de matriz probablemente sea insuficiente y estén presentes parches coloreados en su aspecto. Para evitar estos problemas, la impregnación debe realizarse a alta presión.

Sin embargo, en el caso de hacer que entre la resina de matriz entre los monofilamentos del conjunto de fibras de refuerzo a alta presión, es probable que se produzca la denominada recuperación. La recuperación es un fenómeno en el que los haces de fibras de refuerzo, que se han comprimido, vuelven gradualmente a una forma original después de que se retira la presión tras producir el material preimpregnado, como si los haces de fibras recordaran la forma antes de la impregnación. Por tanto, el método de película de fusión en caliente no es apropiado para producir el material preimpregnado grueso.

La baja viscosidad de la resina de matriz facilita la impregnación del conjunto de fibras de refuerzo con la misma. Debido a esto, no se requiere alta temperatura durante la impregnación. Además, puesto que los haces de fibras de refuerzo se extienden fácilmente después de la impregnación, no se requiere una alta presión externa. Esto puede evitar la recuperación. Además, puesto que la impregnación con la resina puede realizarse preferiblemente, puede aumentarse la velocidad de una línea de producción y puede mejorarse la productividad. Además, pueden usarse los haces de fibras de refuerzo con un alto número de monofilamentos. En general, los haces de fibras de refuerzo con un mayor número de monofilamentos son menos costosos y ventajosos en cuanto al coste. Esto también puede reducir el número de haces de fibra de refuerzo requeridos, lo que mejora la productividad del material preimpregnado.

En el caso en el que la viscosidad de la resina de matriz es suficientemente baja, pueden usarse otros métodos distintos del método de película de fusión en caliente, por ejemplo, un método de impregnación del conjunto de fibras de refuerzo con la resina de matriz mediante un método de rodillos de contacto, un método de inmersión, un método de teñido, un método de dispensador y similares. En estos métodos, no se requiere preparar una película de resina curable térmicamente en una etapa independiente. Además, no se requiere necesariamente papel de desmoldeo, que se requiere en el caso en el que la viscosidad de la resina de matriz es alta. Estos métodos son rentables puesto que no hay necesidad de: coste de procesamiento para una etapa adicional; el papel de desmoldeo para soportar la película de resina curable térmicamente; una película de protección para proteger la película de resina curable térmicamente; y similares. Además, en estos métodos, puede producirse fácilmente un material preimpregnado extremadamente grueso, que es difícil de producir mediante un método que usa el papel de desmoldeo.

Sin embargo, en el caso de usar la resina de matriz de baja viscosidad, la viscosidad de la resina de matriz en el material preimpregnado que va a obtenerse también es baja, lo que ha provocado los siguientes problemas.

La propiedad de pegajosidad de la superficie del material preimpregnado es demasiado alta y la manipulación del material preimpregnado es difícil. Además, la resina de matriz puede adherirse fácilmente a un operario y a una zona de trabajo. Además, el material preimpregnado que usa los haces de fibras de refuerzo alineados en una dirección tiene una baja resistencia de prueba en contra de una fuerza aplicada en una dirección que se corta con la dirección de alineación de los haces de fibras de refuerzo. Esto provoca el serpenteo de los haces de fibras de refuerzo y la rotura del material preimpregnado. Además, es difícil corregir una posición inadecuada de los materiales preimpregnados laminados.

Dicho de otro modo, existe una relación de compensación entre la viscosidad de la resina de matriz y la propiedad de manipulación del material preimpregnado.

Como composición de resina que puede resolver el problema de la compensación, por ejemplo, el documento de patente 1 divulga una composición de resina que comprende una resina curable térmicamente tal como resina epoxídica, compuesto insaturado polimerizable por radicales, y un iniciador de la polimerización que genera radicales en respuesta al calentamiento. En el documento de patente 1, después de impregnar la fibra de refuerzo con la composición de resina, el iniciador de la polimerización se hace reaccionar con la misma para generar radicales. En este caso, la composición de resina con la que se impregna la fibra de refuerzo se procesa

térmicamente a una temperatura inferior a la temperatura para curar la resina curable térmicamente, con el fin de aumentar la viscosidad de la composición de resina en el material preimpregnado.

5 Sin embargo, en el método divulgado en el documento de patente 1, una reacción de curado de la resina curable térmicamente avanza en una parte que se calienta. Por tanto, la viscosidad aumenta no solo en la superficie sino también en la parte central del material preimpregnado. Como resultado, especialmente en un material preimpregnado de gran peso, la rigidez aumenta notablemente debido al aumento de viscosidad de la resina de matriz, lo que conduce a una reducción de la flexibilidad del material preimpregnado.

10 La reactividad del iniciador de polimerización al procesamiento térmico después de la impregnación puede controlarse añadiendo un inhibidor de polimerización o un acelerador de polimerización a la composición de resina. Sin embargo, el inhibidor de polimerización o el acelerador de polimerización hace que la reacción sea compleja. Además, la adición del acelerador de polimerización puede iniciar una reacción de curado de la resina curable térmicamente y puede acortar la vida útil del material preimpregnado.

15 El documento de patente 2 describe un material de hoja (un material preimpregnado) que puede tener un grosor de 20 mm o menos, y divulga que la viscosidad de la resina termoendurecible [B] al menos en la superficie del material de hoja aumenta mediante irradiación con luz UV. Además, describe el uso de materiales textiles tejidos de fibra de carbono que tienen un peso por unidad de área de fibra (FAW, *fiber areal weight*) de 100-320 g/m². Sin embargo, este documento no divulga la viscosidad específica de la composición de resina de matriz usada para la impregnación, incluyendo la etapa de impregnación de composición de resina de matriz (2) y la etapa de aumento de viscosidad superficial (3) el método de irradiación (3-i) definido en la reivindicación 1 de la presente solicitud.

25 El documento de patente 3 divulga una composición de resina de matriz y un material preimpregnado que tiene una propiedad de pegajosidad y flexibilidad adecuadas de modo que da lugar a una propiedad de manipulación mejorada del material preimpregnado. Sin embargo, este documento no divulga el problema de las propiedades físicas insuficientes del material preimpregnado en cuanto a, entre otros, un conjunto de fibras de refuerzo que tiene un FAW de 350-2000 g/m².

30 Referencias de la técnica anterior

Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa no examinada, número de publicación H9-208838

35 Documento de patente 2: JP 2003 105109 A

Documento de patente 3: JP H09 003158 A

Divulgación de la invención

40 Problemas que ha de resolver la invención

La presente invención se ha realizado en vista de la situación mencionada anteriormente. Un primer objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un material preimpregnado que contenga fibras de refuerzo y una composición de resina de matriz, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², en el que el conjunto de fibras de refuerzo puede impregnarse con la resina de matriz sin generar vacíos, y puede obtenerse un material preimpregnado que tiene una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores.

50 Mediante el método de la presente invención puede proporcionarse un material preimpregnado que contiene fibras de refuerzo y una composición de resina de matriz, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², y tiene una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores.

55 En el método de la presente invención, se usa una composición de resina de matriz en la producción de un material preimpregnado, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m².

Puede obtenerse un material compuesto reforzado con fibra mediante el curado del material preimpregnado descrito anteriormente.

Medios para resolver los problemas

60 Un primer aspecto de la presente invención tiene los siguientes modos.

[1] Un método para producir un material preimpregnado que contiene fibras de refuerzo y una composición de resina de matriz, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², comprendiendo el método de producción las siguientes etapas (1) - (3):

5 (1) una etapa de combinación de composición de resina de matriz para obtener una composición de resina de matriz mezclando una resina epoxídica, un compuesto insaturado polimerizable por radicales, un agente de curado de resina epoxídica y un iniciador de polimerización que genera radicales, siendo en dicha etapa el contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales en relación con el 100% en masa del total de la resina epoxídica y el compuesto insaturado polimerizable por radicales del 10-25% en masa;

10 (2) una etapa de impregnación de composición de resina de matriz para obtener un precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de un conjunto de fibras de refuerzo que es de 250-2.000 g/m² en peso con la composición de resina de matriz; y

15 (3) una etapa de aumento de viscosidad superficial para obtener un material preimpregnado en el que la viscosidad de la composición de la resina de matriz está más aumentada en la parte superficial que en la parte central, al estimular que el precursor del material preimpregnado permita que el iniciador de polimerización presente en la parte superficial del precursor del material preimpregnado genere un radical, mientras que no se permite que el iniciador de polimerización presente en la parte central genere un radical, en el que la parte superficial es una zona más exterior que las fibras más próximas a una capa superficial, la parte central es una zona a una profundidad de al menos el 40%, con respecto al grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%, desde la superficie del precursor de material preimpregnado, la composición de resina de matriz usada para la impregnación en la etapa (2) tiene una viscosidad de 12 Pa·s a 3.000 Pa·s a 30°C, y un medio para permitir que el iniciador de polimerización genere un radical en la etapa (3) descrita anteriormente es el siguiente método (3-i):

25 (3-i) un método de irradiación del precursor de material preimpregnado con una onda de energía seleccionada del grupo que consiste en: ultravioleta; infrarrojo; luz visible; y haz de electrones, con una intensidad incidente no mayor que una intensidad incidente tal que la transmitancia se vuelve del 0% a una profundidad del 40% desde una superficie del precursor de material preimpregnado con respecto al grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%.

30 [2] El método para producir un material preimpregnado tal como se describe en [1], en el que el iniciador de polimerización es α -aminoalquilfenona o α -hidroxialquilfenona.

[3] El método para producir un material preimpregnado tal como se describe en [1], en el que la etapa (2) incluye las siguientes etapas (2-i) a (2-iii):

35 (2-i) una etapa de aplicación de composición de resina de matriz de aplicar la composición de resina de matriz a una primera cara de una primera hoja de fibra de refuerzo A1 compuesta por un haz de fibras de refuerzo consecutivas;

40 (2-ii) una etapa de laminación de matriz de fibra de refuerzo de laminar una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas sobre la cara de la hoja A1 a la que se ha aplicado la composición de resina de matriz; y

(2-iii) una etapa de presurización de obtener el precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de la hoja A1 y la hoja A2 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1 y la hoja A2.

45 [4] El método para producir un material preimpregnado según [1], en el que la etapa (2) incluye las siguientes etapas (2-iv) a (2-vi):

(2-iv) una etapa de aplicación de composición de resina de matriz de aplicar la composición de resina de matriz a una primera hoja de fibra de refuerzo A1 compuesta por un haz de fibras de refuerzo consecutivas;

50 (2-v) una etapa de laminación de matriz de fibra de refuerzo de laminar una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 y una tercera hoja de fibra de refuerzo A3 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas, sobre una primera cara de la hoja A1 y una segunda cara de la hoja A1, respectivamente; y

55 (2-vi) una etapa de presurización de obtener el precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3.

60 Mediante el método de la presente invención, puede proporcionarse un material preimpregnado que comprende una fibra de refuerzo y una composición de resina de matriz, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², en el que el material preimpregnado es flexible en un grado tal que el material preimpregnado puede seguir una curva cuando se coloca sobre un material de molde que es curvo, y tiene una propiedad de pegajosidad de tal grado que el material preimpregnado puede rediseñarse después de laminar los materiales preimpregnados.

65 Puede obtenerse un material compuesto reforzado con fibra mediante el curado del material preimpregnado tal como se describió anteriormente.

Puede usarse una composición de resina de matriz para un material compuesto reforzado con fibra, que comprende: una resina epoxídica; un compuesto insaturado polimerizable por radicales; un agente de curado de resina epoxídica; y un iniciador de polimerización que genera radicales, en el que

5 la resina epoxídica contiene al menos una resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula, y el contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales con respecto al 100% en masa del total de la resina epoxídica y el compuesto insaturado polimerizable por radicales es del 10 al 25% en masa.

10 **Efectos de la invención**

Según el método para producir un material preimpregnado de la presente invención, incluso con el material preimpregnado, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo 250-2.000 g/m², el conjunto de fibras de refuerzo puede impregnarse con la composición de resina de matriz sin generar vacíos, y puede obtenerse un material preimpregnado que tiene una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores. Además, el material preimpregnado obtenido mediante el método para producir un material preimpregnado de la presente invención está libre de recuperación.

Según el material preimpregnado obtenido mediante el método de la presente invención, incluso un material preimpregnado, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m² tiene una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores. El material preimpregnado es adecuado para la producción de materiales estructurales de gran tamaño para vehículos, molinos de viento y similares.

Según la composición de resina de matriz usada en la presente invención, en la producción de un material preimpregnado, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², puede obtenerse una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores; y, en uso como material compuesto reforzado con fibra después del curado, pueden obtenerse propiedades físicas superiores.

Según el material compuesto reforzado con fibra anterior, incluso en un material compuesto reforzado con fibra, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², una separación formada entre un molde y un material preimpregnado en la producción de un producto moldeado de gran tamaño que tiene una forma no lineal puede suprimirse mediante una capacidad de seguimiento superior a un molde debido a una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores; y la generación de vacíos puede impedirse mediante la propiedad de pegado apropiada que elimina las bolsas de aire entre el molde y el material preimpregnado.

35 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo del método para producir un material preimpregnado de la presente invención;

40 la figura 2 es una vista esquemática que ilustra una máquina de producción de material preimpregnado;

la figura 3 es una vista frontal que ilustra un método de medición para la evaluación de una propiedad de pegajosidad;

45 la figura 4 es una vista en sección transversal que ilustra un método de medición para la evaluación de una propiedad de pegajosidad; y

50 la figura 5 es una vista en sección transversal que ilustra un método de medición para la evaluación de una propiedad de flexión.

Explicación de los números de referencia

55 11a Hoja de fibra de refuerzo A1

11b Hoja de fibra de refuerzo A2

11c Hoja de fibra de refuerzo A3

60 12 Unidad de aplicación

12a Hilera

12b Baño de resina

65 12c Rodillo de contacto

13 Unidad de presurización

13a, b Rodillos de presurización

14 Rodillo de suministro de hoja de protección

14a, b Hoja de protección

15 Rodillo de bobinado de hoja de protección

16 Etapa de aumento de viscosidad superficial

17 Película de protección

18 Rodillo de accionamiento

19 Medios de bobinado

20 Material preimpregnado

Modo preferido para llevar a cabo la invención

La presente invención se describe en detalle a continuación en el presente documento. La presente invención se refiere a un método para producir un material preimpregnado siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m². La presente invención se usa más preferiblemente para un material preimpregnado con un peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo que es de al menos 400 g/m². La presente invención se usa aún más preferiblemente para un material preimpregnado con un peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo que es de al menos 500 g/m². La presente invención se usa de manera particularmente preferible para un material preimpregnado con un peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo que es de al menos 600 g/m².

(Composición de resina de matriz)

La composición de resina de matriz usada en el método de la presente invención puede usarse para un material compuesto reforzado con fibra y comprende: una resina epoxídica; un compuesto insaturado polimerizable por radicales; un agente de curado de resina epoxídica; y un iniciador de polimerización que genera radicales.

[Resina epoxídica]

Como la resina epoxídica usada para un método para producir un material preimpregnado según la presente invención puede ejemplificarse, por ejemplo, una resina epoxídica de tipo glicidil éter, una resina epoxídica de tipo glicidilamina, una resina epoxídica de tipo éster glicidílico y una resina epoxídica alicíclica, también como una resina epoxídica con radicales de al menos dos tipos seleccionados de las resinas mencionadas anteriormente que están presentes en una molécula.

Los ejemplos específicos de la resina epoxídica de tipo glicidil éter incluyen resinas epoxídicas de tipo bisfenol A, resinas epoxídicas de tipo bisfenol F, resinas epoxídicas de tipo resorcinol, resinas epoxídicas de tipo novolaca fenólica, resinas epoxídicas de tipo polietilenglicol, resinas epoxídicas de tipo polipropilenglicol, resinas epoxídicas de tipo naftaleno, resinas epoxídicas de tipo dicitropentadieno y sus regioisómeros y las obtenidas sustituyéndolas con un grupo alquilo o halógeno.

Los ejemplos específicos de la resina epoxídica de tipo glicidilamina incluyen tetraglicidildiaminodifenilmetanos, compuestos glicidílicos de aminofenol y aminocresol, glicidilaminas y compuestos glicidílicos de xilendiamina.

Los ejemplos específicos de las resinas epoxídicas de tipo éster glicidílico incluyen éster diglicidílico ftálico, éster diglicidílico hexahidroftálico, éster diglicidílico isoftálico, éster diglicidílico de ácido dimérico y diversos isómeros de los mismos.

Las resinas epoxídicas pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Entre estas resinas epoxídicas, se prefiere incluir una resina epoxídica de tipo bisfenol A, desde el punto de vista de la propiedad de resistencia al calor y la tenacidad.

Al incluir una resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula como la resina epoxídica, se obtiene una Tg alta y se aumenta la tenacidad. Dicha resina epoxídica puede proporcionar propiedades físicas superiores cuando se usa en un material compuesto reforzado con fibra y, por tanto, se prefiere más. Más específicamente, se mejoran la resistencia a la compresión a 0°, la resistencia a la flexión a 0°, la resistencia a la flexión a 90°, la

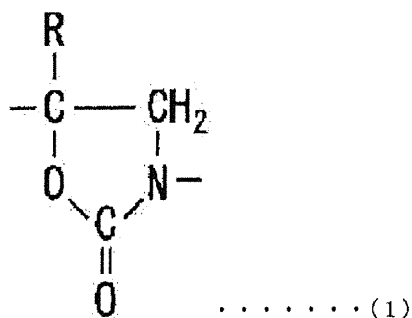
resistencia al cizallamiento entre capas y la Tg. Especialmente, la resistencia a la flexión de 90° y la Tg se mejoran notablemente. Esto puede deberse a que el anillo de oxazolidona tiene un esqueleto rígido que proporciona una alta Tg incluso en una baja densidad de reticulación y puede proporcionar una alta tenacidad y una alta Tg simultáneamente, y porque una gran cantidad de átomos de oxígeno que componen el anillo de oxazolidona tienen polaridades que producen de ese modo una adherencia superior entre la resina epoxídica que tiene el anillo de oxazolidona en la molécula y una superficie de fibra de carbono.

El contenido de la resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula es preferiblemente del 2 al 95% en masa y más preferiblemente del 5 al 60% en masa con respecto a la totalidad de la resina epoxídica que es del 100% en masa. El contenido especificado anteriormente puede producir simultáneamente una propiedad de resistencia al calor y una alta tenacidad de la resina curada.

El límite superior del contenido de la resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula es más preferiblemente del 80% en masa, y aún más preferiblemente del 40% en masa, con respecto a la totalidad de la resina epoxídica que es del 100% en masa.

El límite inferior del contenido de la resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula es más preferiblemente del 4% en masa, y aún más preferiblemente del 10% en masa, con respecto a la totalidad de la resina epoxídica que es del 100% en masa.

Un ejemplo preferido de la resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula es AER[®]4152. Una estructura de anillo de oxazolidona está representada por la siguiente fórmula (1). La estructura del anillo de oxazolidona puede obtenerse, por ejemplo, mediante una reacción entre un anillo epoxídico y un isocianato.



En este caso, R representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquilo.

Como el átomo de halógeno, pueden ejemplificarse un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

Como grupo alquilo, puede ejemplificarse un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbonos de 1 a 10. Más específicamente, pueden ejemplificarse metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo.

Como la resina epoxídica que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula, puede ejemplificarse una resina epoxídica modificada con isocianato. Como resina epoxídica disponible comercialmente que tiene un anillo de oxazolidona en la molécula, pueden ejemplificarse AER[®]4152, XAC4151, LSA4311 y LSA7001 (fabricadas por ASAHI KASEI E-MATERIALS).

[Compuesto insaturado polimerizable por radicales]

El compuesto insaturado polimerizable por radicales usado en el método para producir el material preimpregnado de la presente invención es un compuesto que incluye un enlace insaturado polimerizable por radicales, dicho de otro modo, un doble enlace o un triple enlace, en la molécula. El compuesto insaturado polimerizable por radicales usado en la presente invención puede usarse individualmente o en combinación de dos o más que se combinan. Como el compuesto insaturado polimerizable por radicales, puede ejemplificarse un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos uno, por ejemplo 1 a 6, enlace(s) insaturado(s) polimerizable(s) por radicales en una molécula. Los ejemplos de tal compuesto de bajo peso molecular incluyen, entre otros, un compuesto de (met)acrilato, un aducto de ácido (met)acrílico, un compuesto de ftalato de alilo, un compuesto de isoftalato de alilo, un compuesto de tereftalato de alilo y un compuesto de cianurato de alilo. Se prefieren un compuesto de acrilato y un compuesto de metacrilato.

Como el compuesto insaturado polimerizable por radicales, puede ejemplificarse un compuesto de alto peso molecular o un oligómero que tiene un enlace insaturado polimerizable por radicales. Como tal compuesto, puede

usarse un compuesto que tiene un enlace insaturado polimerizable por radicales en una cadena lateral, terminal y una cadena principal. Por ejemplo, puede ejemplificarse un compuesto en el que un grupo hidroxilo terminal de polietilenglicol o polipropilenglicol se esterifica con ácido acrílico o ácido metacrílico; poliéster que incluye ácido maleico o el ácido fumárico como componente de ácido; poliimida en la que un amino terminal está rematado con anhídrido de ácido nádico o anhídrido etinilftálico que tiene un enlace insaturado polimerizable por radicales.

Como compuesto insaturado polimerizable por radicales, también puede usarse un compuesto de bajo peso molecular o de alto peso molecular que tiene una estructura parcial reactiva con la resina epoxídica, así como un enlace insaturado polimerizable por radicales. Al usar un compuesto de este tipo, se forma un enlace químico entre la resina epoxídica y un compuesto que tiene el enlace insaturado polimerizable por radicales en el producto curado, mejorando así la morfología y las propiedades físicas.

Como la estructura parcial reactiva con la resina epoxídica, puede ejemplificarse un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoximetilo, la amina primaria o secundaria, una amida, una estructura de anhídrido de ácido 1,2-dicarboxílico, un heterociclo que contiene nitrógeno.

En el caso de usar un solo compuesto, se prefiere usar un compuesto que tiene una pluralidad de enlaces insaturados polimerizables por radicales en la molécula, puesto que el componente de alto peso molecular generado mediante polimerización por radicales en la superficie del material preimpregnado tiene una estructura reticulada y puede obtenerse un efecto de aumento de viscosidad notable en la superficie del material preimpregnado, tal como se describe más adelante. Como compuesto que tiene una pluralidad de enlaces insaturados polimerizables por radicales, se prefieren más un compuesto que tiene un grupo epoxi y un grupo carboxilo; un compuesto que tiene un grupo epoxi y un grupo hidroxilo; y un compuesto que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo. Los compuestos mencionados anteriormente son compatibles con la resina epoxídica cuando se usan conjuntamente.

Por otro lado, en el caso de usar dos o más compuestos mediante combinación, un compuesto que tiene una pluralidad de enlaces insaturados polimerizables por radicales en la molécula se incluye preferiblemente en una cantidad del 50 al 99% en masa, y más preferiblemente del 60 al 90% en masa, con respecto al compuesto insaturado polimerizable por radicales que es del 100% en masa.

El contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales es del 10 al 25% en masa con respecto al total de la resina epoxídica y el compuesto insaturado polimerizable por radicales que es del 100% en masa. Si el contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales es inferior al 10% en masa, la propiedad de pegajosidad de la superficie del material preimpregnado se vuelve excesiva después de pasar por una etapa de aumento de viscosidad superficial (que se describe más adelante).

Por otro lado, si el contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales es mayor del 25% en masa, la propiedad de pegajosidad de la superficie del material preimpregnado resulta insuficiente. Esto puede reducir la extensión de curado, la resistencia mecánica, la propiedad de resistencia al calor y la fuerza de unión entre capas cuando se obtiene un producto curado (material compuesto reforzado con fibra) en el que se laminan y curan una pluralidad de materiales preimpregnados.

El contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales es preferiblemente del 10 al 20% en masa, y más preferiblemente del 10 al 15% en masa, con respecto al total de la resina epoxídica y el compuesto insaturado polimerizable por radicales que es del 100% en masa.

[Agente de curado para resina epoxídica]

Se usan, entre otros, amina, anhídrido de ácido (por ejemplo, anhídrido de ácido carboxílico), fenol (por ejemplo, resina de tipo novolaca), mercaptano, complejo de ácido de Lewis-amina, sales de onio e imidazol, como agente de curado para la resina epoxídica usada para el método para producir el material preimpregnado de la presente invención, pero pueden usarse aquellos que tengan cualquier estructura siempre que puedan curar la resina epoxídica. Entre estos, se prefiere el agente de curado de tipo amina. Los agentes de curado pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

El agente de curado de tipo amina incluye, entre otros, amina aromática tal como diaminodifenilmetano y diaminodifenilsulfona; amina alifática; derivados de imidazol; diciandiamida; tetrametilguanidina; y amina con adición de tiourea, así como isómeros y formas modificadas de los mismos. Entre estos, se prefiere particularmente la diciandiamida, que proporciona una propiedad de conservación superior al material preimpregnado.

El contenido del agente de curado para la resina epoxídica es preferiblemente tal que la razón de equivalente de hidrógeno activo del agente de curado es de 0,3 a 1 con respecto a 1 equivalente de epoxi de la resina epoxídica. Si la proporción de equivalente de hidrógeno activo es de al menos 0,3, el agente de curado puede curar la resina epoxídica. Si la proporción de equivalente de hidrógeno activo no es mayor de 1, puede aumentarse la tenacidad de un producto curado de la composición de resina de matriz. La proporción de equivalente de hidrógeno activo es más preferiblemente de 0,4 a 0,8. En este intervalo, una reacción descontrolada debida a la generación de calor y la

acumulación de calor durante el curado puede suprimirse al producir un producto moldeado de gran tamaño.

También puede usarse un coadyuvante de curado para aumentar la actividad de curado. El coadyuvante de curado puede ser cualquier agente que tenga el efecto de aumentar la actividad de curado del agente de curado. Por ejemplo, en el caso en el que el agente de curado es diciandiamida, el coadyuvante de curado es preferiblemente un derivado de urea tal como, entre otros, 3-fenil-1,1-dimetilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (DCMU), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea y 2,4-bis(3,3-dimetilureido)tolueno.

En el caso en el que el agente de curado es un anhídrido de ácido carboxílico o una resina de tipo novolaca, el coadyuvante de curado es preferiblemente una amina terciaria. En el caso en el que el agente de curado es diaminodifenilsulfona, el coadyuvante de curado es preferiblemente: un compuesto de imidazol; un compuesto de urea tal como fenildimetilurea (PDMU); y un complejo de amina tal como trifluoruro de monoetilamina y un complejo de tricloruro de amina.

Entre estos, se prefiere particularmente una combinación de diciandiamida y DCMU.

El contenido del coadyuvante de curado es preferiblemente de 1 a 20% en masa y más preferiblemente del 2 al 6% en masa con respecto al 100% en masa de la totalidad de la resina epoxídica. Un contenido de al menos el 1% en masa puede proporcionar un efecto de disminución de la temperatura de reacción de curado de la resina epoxídica por el agente de curado. Por otro lado, un contenido no mayor del 20% en masa puede suprimir la reducción de la propiedad de resistencia al calor debido a una reacción de curado a baja temperatura y una reacción descontrolada debido a la generación de calor y la acumulación de calor durante el curado al producir un producto moldeado de gran tamaño.

[Iniciadores de polimerización que genera radicales]

Un iniciador de polimerización usado para el método para producir el material preimpregnado es un iniciador de polimerización que genera radicales. Tal como se usa en el presente documento, un estímulo es uno que puede hacer que una composición que tenga baja energía de unión genere radicales en condiciones de reacción relativamente suaves, y que pueda controlar la generación de radicales como proceso industrial. Tal estímulo incluye, entre otros, la irradiación de onda de energía, calentamiento y vibración.

En el caso en el que se emplea irradiación de onda de energía como estímulo para generar radicales, el iniciador de polimerización puede ser un compuesto que desarrolla una reacción tal como, entre otros, escisión, extracción de hidrógeno y transferencia de electrones en respuesta a la irradiación de la onda de energía. Dicho compuesto incluye, entre otros, un compuesto dihalogenado, un compuesto azoico y un compuesto de alquilfenona. Los compuestos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

La onda de energía no está particularmente limitada siempre que pueda hacer que el iniciador de polimerización desarrolle las reacciones mencionadas anteriormente; sin embargo, se prefiere al menos una onda de energía seleccionada del grupo que consiste en: ultravioleta, infrarrojo, luz visible y haz de electrones. La cantidad de energía de la onda de energía puede seleccionarse según sea apropiado para hacer avanzar las reacciones mencionadas anteriormente. Entre estos, se prefiere más la denominada luz.

En el caso de emplear luz como estímulo, el iniciador de polimerización es preferiblemente un compuesto de alquilfenona. Un compuesto de alquilfenona se cura fácilmente con luz de intensidad relativamente baja (por ejemplo, ultravioleta) y en un periodo de irradiación relativamente corto. Entre los compuestos de alquilfenona, se prefiere más un compuesto de α -aminoalquilfenona o un compuesto de α -hidroxialquilfenona.

El compuesto de α -aminoalquilfenona incluye, entre otros, 2-metil-1-[4(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona (por ejemplo, Irgacure[®]907 fabricada por BASF); 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (por ejemplo, Irgacure[®]369 o 1300 fabricada por BASF); 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (por ejemplo, Irgacure[®]379 fabricada por BASF); y 3,6-bis(2-metil-2-morfolinopropionil)-9-octilcarbazol (por ejemplo, Adekaoptomer[®] N-1414 fabricado por ADEKA Corporation).

El compuesto de α -hidroxialquilfenona incluye, entre otros, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (por ejemplo, Irgacure[®]184 fabricada por BASF); 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (por ejemplo, DAROCURE[®]1173 fabricada por BASF); 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (por ejemplo, IRGACURE[®]2959 fabricada por BASF); y 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]fenil]-2-metil-propan-1-ona (por ejemplo, IRGACURE[®]127 fabricada por BASF).

En el caso de usar el compuesto de alquilfenona, su contenido es preferiblemente de 0,5 a 4 partes en masa con respecto al total de la resina epoxídica, el compuesto insaturado polimerizable por radicales y el agente de curado que es de 100 partes en masa. Si el contenido del iniciador de polimerización es de al menos 0,5 partes en masa, puede acortarse el tiempo de curado al producir el material compuesto reforzado con fibra. Por otro lado, si el

contenido del iniciador de polimerización no es mayor de 4 partes en masa, puede mejorarse la propiedad de resistencia al calor del producto curado de la composición de resina. Además, puede suprimirse la fuga del agente de generación de radicales restante del producto curado de la composición de resina de matriz.

5 En el caso en el que se emplea calentamiento como estímulo para generar radicales, el iniciador de polimerización puede ser un compuesto que desarrolla una reacción tal como, entre otros, escisión, extracción de hidrógeno y transferencia de electrones en respuesta al calor. Un compuesto de este tipo incluye un compuesto azoico y peróxido. Los compuestos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

10 Un iniciador de polimerización de este tipo incluye, entre otros, 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico); 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo); 2,2'-azodiisobutironitrilo; 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo); 2,2'-azobis(ácido 2-metilpropiónico)-dimetilo; peróxido de dibenzoilo; hidroperóxido de terc-butilo; hidroperóxido de α,α -dimetilbencilo; y peróxido de terc-butilo.

15 [Otros componentes]

La composición de resina de matriz puede incluir al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en: una resina termoplástica; elastomero termoplástico; y elastómero, según sea necesario, en un grado tal que los efectos de la presente invención no se reduzcan. Estas resinas tienen la función de mejorar la tenacidad y cambiar la viscoelasticidad de la composición de la resina para hacer que la viscosidad, el módulo elástico de almacenamiento y la tixotropía de la misma sean apropiados. Estas resinas pueden o bien combinarse con diversos componentes o bien disolverse en la resina epoxídica de antemano.

25 La resina termoplástica tiene preferiblemente un enlace seleccionado del grupo que consiste en: un enlace carbono-carbono, un enlace amida, un enlace imida, un enlace éster, un enlace éter, un enlace carbonato, un enlace uretano, un enlace urea, un enlace tioéter, un enlace sulfona, un enlace imidazol y un enlace carbonilo, en una cadena principal. Como tal resina termoplástica, puede ejemplificarse un grupo de resinas termoplásticas que se incluyen en los plásticos de ingeniería tales como poliácrlato, poliamida, poliaramida, poliéster, policarbonato, poli(sulfuro de fenileno), polibencimidazol, poliimida, polieterimida, polisulfona y polietersulfona. Entre estos, se prefieren particularmente poliimida, polieterimida, polisulfona y polietersulfona, que son superiores en cuanto a la propiedad de resistencia al calor.

Desde el punto de vista de aumentar la tenacidad y mantener una propiedad de resistencia a nivel medioambiental de la resina curada, se prefiere que la resina termoplástica tenga un grupo funcional reactivo con la resina curable térmicamente. El grupo funcional particularmente preferible incluye, entre otros, un grupo carboxílico, un grupo amino y un grupo hidroxilo.

40 La composición de resina de matriz puede incluir un aditivo sólido como otros componentes, siempre que el aditivo sólido esté en estado líquido en el momento de la impregnación de la fibra de refuerzo. Como aditivo, pueden ejemplificarse partículas inorgánicas tales como sílice, alúmina, óxido de titanio, zircona, minerales de arcilla, talco, mica y ferrita; y componentes carbonosos tales como nanotubos de carbono y fullerenos. Estos aditivos proporcionan un efecto de: añadir tixotropía a una composición de resina no curada; mejorar la elasticidad y la propiedad de resistencia al calor de un producto curado de la composición de resina; y mejorar la resistencia a la fatiga y la propiedad de resistencia a la abrasión. Además, pueden incluirse, entre otros, partículas de metal, negro de carbono, óxido de cobre y óxido de estaño para mejorar la conductividad. El contenido del aditivo sólido es preferiblemente no mayor del 50% de la masa de la composición de resina de matriz.

(Método para producir un material preimpregnado)

50 El método para producir un material preimpregnado de la presente invención se describe a continuación en el presente documento. El método para producirlo según la presente invención comprende las siguientes etapas.

(1) etapa de combinación de composición de resina de matriz;

55 (2) etapa de impregnación de composición de resina de matriz; y

(3) etapa de aumento de viscosidad superficial.

[(1) Etapa de combinación de composición de resina de matriz]

60 Esta es una etapa para obtener la composición de resina de matriz. La composición de resina de matriz puede obtenerse combinando simultáneamente los componentes. Alternativamente, la composición de resina puede obtenerse: preparando en primer lugar una mezcla madre de agente de curado combinando la resina epoxídica, el agente de curado y, según sea necesario, el coadyuvante de curado; preparando por separado una mezcla madre de iniciador de polimerización combinando la resina epoxídica y el iniciador de polimerización; y luego combinando la mezcla madre de agente de curado, la mezcla madre iniciador de polimerización, la resina epoxídica y el

compuesto insaturado polimerizable por radicales.

En el caso de usar, entre otros, la resina termoplástica, el elastómero termoplástico y el elastómero como los otros componentes, estos componentes pueden disolverse o dispersarse en el componente (A) de antemano.

5 Tal como se describió anteriormente con respecto a la resina de matriz, los tipos y el contenido de los componentes se seleccionan según diversos requisitos. Tal como se describió anteriormente con respecto a la resina de matriz, se requiere que el contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales sea del 10 al 25% en masa con respecto al total de la resina epoxídica y el compuesto insaturado polimerizable por radicales que es del 100% en masa. Para la combinación, pueden usarse máquinas de combinación tales como un molino de tres cilindros, una mezcladora planetaria, una amasadora, una mezcladora universal, una homogeneizadora y un homodispersador.

[(2) Etapa de impregnación de composición de resina de matriz]

15 En esta etapa, el precursor de material preimpregnado se obtiene mediante la impregnación del conjunto de fibras de refuerzo con la composición de resina de matriz. El peso por metro cuadrado del conjunto de fibras de refuerzo usado en esta etapa es de 250 a 2.000 g/m².

20 Como fibra de refuerzo, pueden usarse diversas fibras inorgánicas o fibras orgánicas. Por ejemplo, puede usarse fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de aramida, fibra de nailon, fibra de poliéster de alta resistencia mecánica, fibra de vidrio, fibra de boro, fibra de alúmina, fibra de nitruro de silicio. Entre estas, se usan preferiblemente fibra de carbono y fibra de grafito. La fibra de carbono y la fibra de grafito son de resistencia específica y módulo elástico específicos altos. Como fibra de carbono y fibra de grafito, pueden usarse diversas fibras de carbono y fibra de grafito según su uso. Preferiblemente se usa fibra de carbono de alta resistencia mecánica con un alargamiento a la tracción de al menos el 1,5%. La fibra de carbono de alta resistencia mecánica con una resistencia a la tracción de al menos 4,4 GPa y un alargamiento a la tracción de al menos el 1,7% se prefiere más, y una fibra de carbono de alta resistencia mecánica con un alargamiento a la tracción de al menos el 1,9% es la más adecuada.

30 El conjunto de fibras de refuerzo puede tener la forma de: un haz de fibras de refuerzo consecutivas; una pluralidad de haces de fibras de refuerzo consecutivas alineados en una dirección; un material textil; una trenza; un material textil sin rizado; y similares. Se prefiere una forma en la que una pluralidad de haces de fibras de refuerzo consecutivas se alineen en una dirección, puesto que tal forma puede aumentar la resistencia mecánica del material compuesto reforzado con fibra. Además, el conjunto de fibras de refuerzo puede estar en una forma en la que una pluralidad de haces de fibra continua se alineen en una dirección, ya sea sin intervalo o con intervalos. El conjunto de fibras de refuerzo puede configurarse en las formas descritas anteriormente mediante métodos bien conocidos respectivos.

35 A continuación, el conjunto de fibras de refuerzo se impregna con la composición de resina de matriz así obtenida en la etapa de combinación de composición de resina de matriz, para obtener el precursor de material preimpregnado. En este caso, se prefiere impregnar el conjunto de fibras de refuerzo con la composición de resina de matriz de tal manera que el precursor de material preimpregnado no incluya sustancialmente ningún vacío. El método de impregnación no está particularmente limitado y puede emplearse cualquier método conocido; sin embargo, se prefiere usar el siguiente método.

45 La viscosidad de la composición de resina de matriz a 30°C es de 12 Pa·s a 3.000 Pa·s, y preferiblemente de 40 Pa·s a 3.000 Pa·s. Si el límite inferior de la viscosidad es menor de 12 Pa·s, la propiedad de manipulación se deteriora y la composición de resina de matriz se vuelve difícil de procesar. El límite inferior de la viscosidad es más preferiblemente de 50 Pa·s, y aún más preferiblemente de 60 Pa·s. No se prefiere el límite superior de la viscosidad de más de 40.000 Pa·s, puesto que se inhibe la impregnación de la fibra de refuerzo con la composición de resina de matriz y se requiere calentamiento. El límite superior de la viscosidad es 3.000 Pa·s.

55 Tras la impregnación del conjunto de fibras de refuerzo con la composición de resina de matriz, se prefiere aplicar en primer lugar la composición de resina de matriz al conjunto de fibras de refuerzo y luego presurizar para impregnar el conjunto de fibras de refuerzo con la composición de resina de matriz. El método de aplicación de composición de resina de matriz puede ser cualquier método bien conocido, por ejemplo, un método de rodillo de contacto, un método de inmersión, un método de teñido y un método de dispensación. La cantidad de aplicación de composición de resina de matriz se ajusta según los requisitos del material compuesto reforzado con fibra. La cantidad es, por ejemplo, del 25 al 50% con respecto a la masa del material preimpregnado. El método de presurización puede ser cualquier método bien conocido, por ejemplo, un método de interposición del conjunto de fibras de refuerzo entre un par de rodillos y presurización, y un método de envoltura alrededor de una pluralidad de rodillos y circulación para impregnar.

65 En una capa superficial del material preimpregnado, puede disponerse al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en: una resina termoplástica; elastómero termoplástico; y elastómero, en forma de, entre otros, micropartículas, fibras largas, fibras cortas, un material textil, un material textil no tejido, una malla y pasta según sea necesario, hasta un grado tal que los efectos de la presente invención no se reduzcan.

Se prefiere que la etapa de impregnación de composición de resina de matriz incluya las siguientes etapas (2-i) a (2-iii) para impregnar de manera continua y eficaz el conjunto de fibras de refuerzo con la composición de resina de matriz.

5 (2-i) una etapa de aplicación de composición de resina de matriz de aplicar la composición de resina de matriz a una primera cara de un primer material de base de fibra de refuerzo A1, que está compuesto por haces de fibras de refuerzo consecutivas en forma de hoja;

10 (2-ii) una etapa de laminación de fibra reforzada de laminar un segundo material de base de fibra de refuerzo A2, que está compuesto por haces de fibras de refuerzo consecutivas en forma de hoja, sobre la cara de la hoja A1 a la que se ha aplicado la composición de resina de matriz; y

15 (2-iii) una etapa de presurización de obtener el precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de la hoja A1 y la hoja A2 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1 y la hoja A2.

La figura 1 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de un flujo de producción que incluye estas etapas. El dispositivo de producción de material preimpregnado ilustrado en la figura 1 comprende los siguientes componentes:

20 una unidad 12 de aplicación que aplica la composición de resina de matriz a la hoja (11a) de fibra de refuerzo A1;

una unidad 13 de presurización que impregna la hoja (11a) A1 y la hoja (11b) de fibra de refuerzo A2 con la composición de resina de matriz que se ha aplicado a la hoja (11a) A1, incluyendo la unidad de presurización un par de rodillos 13a, 13b de presurización que pueden calentarse; y

25 un rodillo 14 de suministro de hoja de protección que suministra una hoja de protección a la hoja A1 y a la hoja A2; y

un rodillo 15 de bobinado de hoja de protección que retira y bobina la hoja de protección del precursor de material preimpregnado.

30 [(2-i) Etapa de aplicación de composición de resina de matriz]

En esta etapa, la composición de resina de matriz se aplica a una primera cara de la primera hoja (11a) de fibra de refuerzo A1 compuesta por un haz de fibras de refuerzo consecutivas. En un ejemplo mostrado en la figura 1, la hoja (11a) A1 se acciona por un rodillo y se transporta de manera continua hasta un lado trasero. La unidad 12 de aplicación incluye una hilera 12a y extruye la composición de resina de matriz, que se suministra desde un baño de resina (no ilustrado), desde la hilera 12a para aplicarse a la hoja (11a) A1. Debe observarse que, aunque la hilera 12a se usa en este ejemplo, también pueden emplearse otros métodos.

40 [(2-ii) Etapa de laminación de hoja de fibra de refuerzo]

En esta etapa, la segunda hoja (11b) de fibra de refuerzo A2 está compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas sobre la cara de la hoja (11a) A1 a la que se ha aplicado la composición de resina de matriz. En un ejemplo mostrado en la figura 1, la hoja (11b) A2 se dispone encima de la unidad 12 de aplicación, se acciona por un rodillo y se transporta de manera continua hasta un lado trasero. Y luego, en un lado frontal de los rodillos 13a, 13b de presurización, la hoja (11b) A2 se lamina sobre la cara de la hoja (11a) A1 a la que se ha aplicado la composición de resina de matriz. En este caso, la hoja (11a) A1 y la hoja (11b) A2 están en un estado de laminación con la composición de resina de matriz interpuesta entre ellas.

50 [(2-iii) Etapa de presurización]

En esta etapa, el precursor de material preimpregnado se obtiene mediante la impregnación de la hoja A1 y la hoja A2 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1 y la hoja A2. El peso por metro cuadrado del conjunto de fibras de refuerzo en el precursor de material preimpregnado así obtenido es de 250 a 2.000 g/m². Dicho de otro modo, el peso de la hoja A1 y la hoja A2 puede ajustarse según este peso. Además, la fuerza de compresión de los rodillos de presurización es preferiblemente de $6,7 \times 10^3$ N a $180,0 \times 10^3$ N, y más preferiblemente de $20,0 \times 10^3$ N a $133,3 \times 10^3$ N por cada 1 m de anchura del precursor de material preimpregnado.

En el ejemplo de la figura 1, se interponen la hoja (11a) A1 y la hoja (11b) A2 que se laminan, y se presurizan entre los rodillos 13a y 13b de presurización como la unidad 13 de presurización, impregnando de ese modo con la composición de resina de matriz. En el ejemplo de la figura 1, se disponen tres pares de los rodillos 13a y 13b de presurización; sin embargo, la presente invención no se limita a esto. Si la unidad 13 de presurización está configurada para permitir el control de temperatura, las condiciones de impregnación de composición de resina de matriz pueden controlarse con mayor precisión. Puede emplearse una configuración bien conocida como tal configuración. Por ejemplo, puede emplearse una configuración que permita que se introduzca en su interior un medio de calentamiento, tal como agua caliente, y una configuración con un calentador proporcionado en una sus

superficies.

Al presurizar así la hoja (11a) A1 y la hoja (11b) A2 en un estado de laminación con la composición de resina de matriz interpuesta entre ellas, la composición de resina de matriz migra hacia fuera desde el interior de la hoja (11a) A1 y la hoja (11b) A2. Esto facilita la evacuación de aire desde espacios en el conjunto de fibras de refuerzo. Como resultado, el precursor de material preimpregnado así obtenido no tiene sustancialmente ningún vacío. Por otro lado, en el método de película de fusión en caliente descrito anteriormente, la dirección de migración de la composición de resina de matriz es desde el exterior al interior del conjunto de fibras de refuerzo. Esto impide que se evacue el aire de los espacios en el conjunto de fibras de refuerzo. Dicho de otro modo, al emplear las etapas (2-i) a (2-iii) descritas anteriormente, la impregnación con la composición de resina de matriz puede realizarse mientras no se genera prácticamente ningún vacío, con una menor presión.

En el ejemplo de la figura 1, el rodillo 14 de suministro de hoja de protección y el rodillo 15 de bobinado de hoja de protección están dispuestos delante y detrás de la unidad 13 de presurización. El uso de la hoja de protección no es obligatorio, sino que es opcional. Una hoja de un material que se usa convencionalmente como papel de desmoldeo, por ejemplo, puede usarse como la hoja de protección. La hoja de protección protege la hoja A1 y la hoja A2 que se interponen entre los rodillos 13a y 13b de presurización, al tiempo que impide la fuga de la composición de resina de matriz de la hoja A1 y la hoja A2.

Alternativamente, se prefiere que la etapa de impregnación de composición de resina de matriz incluya las siguientes etapas (2-iv) a (2-vi) en lugar de las etapas (2-i) a (2-iii) mencionadas anteriormente, con el fin de impregnar de manera continua y eficaz el conjunto de fibras de refuerzo con la composición de resina de matriz.

(2-iv) una etapa de aplicación de composición de resina de matriz de aplicar la composición de resina de matriz a una primera hoja de fibra de refuerzo A1 compuesta por un haz de fibras de refuerzo consecutivas;

(2-v) una etapa de laminación de matriz de fibra de refuerzo de laminar una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 y una tercera hoja de fibra de refuerzo A3 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas, sobre una primera cara de la hoja A1 y una segunda cara de la hoja A1, respectivamente; y

(2-vi) una etapa de presurización de obtener el precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3.

[(2-iv) Etapa de aplicación de composición de resina de matriz]

En esta etapa, la composición de resina de matriz se aplica a la primera hoja de fibra de refuerzo A1 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas. En este caso, la composición de resina de matriz puede aplicarse o bien a una o bien a ambas caras de la hoja A1; sin embargo, se prefiere aplicar la composición de resina de matriz a una cara para facilitar la evacuación de aire en la etapa de presurización. La aplicación se realiza específicamente de un modo similar a la etapa (2-i) mencionada anteriormente.

[(2-v) Etapa de laminación de hoja de fibra de refuerzo]

En esta etapa, una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 y una tercera hoja de fibra de refuerzo A3 están compuestas por haces de fibras de refuerzo consecutivas, y la hoja A2 se lamina sobre una primera cara de la hoja A1 y la hoja A3 se lamina sobre una segunda cara de la hoja A1. Esta etapa es diferente de la etapa (2-ii) descrita anteriormente en la que se interpone la hoja A1 entre dos hojas de fibra de refuerzo, dicho de otro modo la hoja A2 y la hoja A3. También en esta configuración, el conjunto de fibras de refuerzo obtenido está en un estado de laminación con la composición de resina de matriz interpuesta entre ellas, como en el caso de realizar la etapa (2-ii) mencionada anteriormente.

Los expertos en la técnica entenderán fácilmente que la etapa (2-ii) descrita anteriormente puede aplicarse como método para laminar las hojas de fibra de refuerzo. Por ejemplo, la hoja A2 puede disponerse por encima de la unidad 12 de aplicación y la hoja A3 puede disponerse por debajo de la hoja A1, o viceversa.

[(2-vi) Etapa de presurización]

En esta etapa, el precursor de material preimpregnado se obtiene mediante la impregnación de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3. Como en el caso de realizar la etapa de presurización (2-iii) descrita anteriormente, al presurizar la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3 que se laminan, la composición de resina de matriz migra hacia fuera desde el interior del conjunto de fibras de refuerzo. Esto también facilita la evacuación de aire de los espacios en el conjunto de fibras de refuerzo. Debe observarse que puede entenderse fácilmente que puede obtenerse un efecto similar incluso en el caso de usar más de tres hojas de fibra de refuerzo que se laminan. Por tanto, la presente invención también abarca una configuración en la que se lamina adicionalmente otra hoja de fibra de refuerzo sobre la hoja A2 y la hoja A3.

El método (2-iii) descrito anteriormente puede aplicarse como método para realizar esta etapa.

5 Tal como se describió anteriormente, el peso por metro cuadrado del conjunto de fibras de refuerzo en el precursor de material preimpregnado así obtenido es de 250 a 2.000 g/m² y el peso de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3 puede ajustarse según este peso. Además, la fuerza de compresión de los rodillos de presurización es preferiblemente de $6,7 \times 10^3$ N a $180,0 \times 10^3$ N, y más preferiblemente de $20,0 \times 10^3$ N a $133,3 \times 10^3$ N por cada 1 m de anchura del precursor de material preimpregnado.

10 [(3) Etapa de aumento de viscosidad superficial]

15 En esta etapa, se obtiene un material preimpregnado en el que la viscosidad de la composición de resina de matriz está más aumentada en la parte superficial que en la parte central, estimulando el precursor de material preimpregnado obtenido mediante la (1) etapa de combinación de composición de resina de matriz y (2) la etapa de impregnación de composición de resina de matriz, lo que permite que el iniciador de polimerización presente en la parte superficial del precursor de material preimpregnado genere un radical, mientras que no permite que el iniciador de polimerización presente en la parte central genere un radical.

20 En este caso, la "parte central" indica una zona a una profundidad de al menos el 40%, con respecto al grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%, desde la superficie del precursor de material preimpregnado.

En este caso, la "parte superficial" indica una zona más exterior que las fibras más próximas a una capa superficial.

25 Después de la generación del radical, la viscosidad de la parte central del material preimpregnado a 30°C es preferiblemente de 12 Pa·s a 40.000 Pa·s, y la viscosidad de la parte superficial del material preimpregnado es preferiblemente de 3.000 Pa·s a entre 4000.000 Pa·s. La viscosidad de la parte central del material preimpregnado es más preferiblemente de 40 Pa·s a 3.000 Pa·s, y la viscosidad de la parte superficial del material preimpregnado es preferiblemente de 9.000 Pa·s a 1.500.000 Pa·s. De este modo, puede obtenerse un material preimpregnado que es superior en cuanto a la propiedad de pegajosidad y flexibilidad.

30 En el caso en el que se emplea irradiación de onda de energía como estímulo para generar radicales, el grado de aumento de viscosidad está determinado por una sinergia de, entre otros, la cantidad de energía irradiada; reactividad de un monómero y oligómero; reactividad de la composición de resina; y un coeficiente de absorción y grosor del precursor de material preimpregnado. Por tanto, las condiciones de irradiación pueden establecerse según estos factores.

35 En el caso en el que se emplea luz como estímulo, la luz se absorbe según la denominada ley de Beer-Lambert. Dicho de otro modo, dada lo que es la intensidad de la luz antes de ser incidente e I que es la intensidad de la luz después de haber pasado a través de una muestra, se satisface la relación $\text{Log}(I_0 / I) = e.c.d.$ Por tanto, al irradiar la luz en condiciones tales que I en la relación se vuelve sustancialmente 0 a una profundidad particular, puede controlarse el grado de aumento de viscosidad superficial.

En esta etapa, se aplica el siguiente método (3-i) para el estímulo mencionado anteriormente.

45 (3-i) un método de irradiación del precursor de material preimpregnado con al menos una onda de energía seleccionada del grupo que consiste en: ultravioleta; infrarrojo; luz visible; y haz de electrones, con una intensidad incidente no mayor que una intensidad incidente tal que la transmitancia se vuelve del 0% a una profundidad del 40% desde una superficie del precursor de material preimpregnado con respecto al grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%.

50 Cabe señalar que la fibra de carbono y la fibra de grafito no permiten que pase luz a su través. Debido a esto, estas fibras son particularmente adecuadas como la fibra de refuerzo para el caso de emplear luz como estímulo, para aumentar la viscosidad solo en la parte superficial.

55 En el caso en el que se emplea calentamiento como estímulo para generar radicales, el grado de aumento de viscosidad está determinado por una sinergia de, entre otros, la cantidad de energía térmica; reactividad de un monómero y oligómero; reactividad de la composición de resina; y la conductividad térmica y el grosor del precursor de material preimpregnado. Por tanto, las condiciones de calentamiento pueden ajustarse según estos factores.

60 En esta etapa, puede aplicarse el siguiente método (3-ii), que no está incluido en la presente invención, para el estímulo mencionado anteriormente.

65 (3-ii) un método de calentar el precursor de material preimpregnado desde el exterior en un estado sin contacto, durante un periodo de tiempo tal que la tasa de cambio de temperatura se vuelve del 0% a una profundidad del 40% desde una superficie del precursor de material preimpregnado con respecto a un grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%.

En este caso, el “estado sin contacto” indica un estado en el que no se hace contacto. Cabe señalar que la fibra de carbono y la fibra de grafito son de conductividad térmica relativamente alta. Por tanto, en el caso de aumento de viscosidad solo en la parte superficial, se prefiere realizar un calentamiento instantáneo en el menor tiempo posible, preferiblemente mediante un calentamiento de alta frecuencia tal como, entre otros, calentamiento por láser y calentamiento electromagnético. En este caso, el calentamiento de alta frecuencia indica un método de calentamiento que utiliza un fenómeno exotérmico por ondas electromagnéticas de alta frecuencia. La frecuencia usada es de al menos 100 Hz y puede establecerse un tiempo de calentamiento para alcanzar una temperatura a la que un iniciador deseado genere radicales.

En el material preimpregnado obtenido realizando la (3) etapa de aumento de viscosidad superficial descrita anteriormente, la viscosidad de la composición de resina de matriz está más aumentada en la parte superficial que en la parte central. Por tanto, incluso un material preimpregnado pesado con un peso por metro cuadrado de fibras de refuerzo que es de 250-2.000 g/m² puede ser flexible en un grado tal que el material preimpregnado puede seguir una curva cuando se coloca en un material de molde que es curvo, y puede tener una propiedad de pegajosidad de tal grado que el material preimpregnado puede disponerse después de laminar los materiales preimpregnados.

El material compuesto reforzado con fibra obtenido al curar el material preimpregnado tiene propiedades mecánicas superiores y, por tanto, puede usarse preferiblemente para estructuras de gran tamaño tales como, entre otros, aviones, automóviles, barcos, construcciones y molinos de viento.

La flexibilidad del material preimpregnado se establece preferiblemente de tal manera que el ángulo de inclinación θ del material preimpregnado bajo su propio peso que se mide mediante un método en la evaluación de una propiedad de flexión descrito más adelante en la figura 5 es de al menos 30° y más preferiblemente de al menos 40°.

(Material compuesto reforzado con fibra)

El material compuesto reforzado con fibra puede obtenerse mediante el curado del material preimpregnado descrito anteriormente. Como método de curado del material preimpregnado, pueden ejemplificarse el moldeo en autoclave y el moldeo por bolsa de vacío.

Ejemplos

La presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos, que sin embargo no pretenden limitar la presente invención.

Los materiales (resinas y similares), las fibras de refuerzo, así como los métodos de medición y los métodos de evaluación usados en los siguientes ejemplos se enumeran a continuación.

(Materiales)

[Resina epoxídica (denominada a continuación en el presente documento, componente (A))]

A-1: resina epoxídica líquida de tipo bisfenol A (jER[®]828 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)

A-2: resina epoxídica sólida de tipo bisfenol A (jER[®]1001 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)

A-3: resina epoxídica modificada con isocianato (AER[®]4152 fabricada por Asahi Kasei Epoxy K.K.)

[Compuesto insaturado polimerizable por radicales (denominado a continuación en el presente documento, componente (B))]

B-1: aducto de ácido acrílico de bisfenol A-diglicidil éter (Epoxy Ester 3000A fabricado por Kyoisha Chemical Co., Ltd.)

B-2: aducto de ácido acrílico-glicidil éter de tipo novolaca (DCLITE[®] UE-8740 fabricado por DIC Corporation)

[Agente de curado (denominado a continuación en el presente documento, componente (C))]

C-1: dicianidamida (Dicy 15 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)

[Adyuvante de curado]

DCMU: difenildimetilurea (DCMU99 fabricada por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)

[Iniciador de polimerización por radicales (denominado a continuación en el presente documento, componente (D))]

D-1: α -aminoalquilfenona (Irgacure[®]379 fabricada por BASF)

5 D-2: α -aminoalquilfenona (Irgacure[®]369 fabricada por BASF)

D-3: α -aminoalquilfenona (Irgacure[®]907 fabricada por BASF)

10 D-4: α -hidroxialquilfenona (Irgacure[®]184 fabricada por BASF)
(Haz de fibras de refuerzo)

15 Haz de fibras de carbono 1: resistencia a la tracción de 4,90 GPa, módulo elástico de tracción de 240 GPa, número de filamentos de 15.000, peso por metro de 1 g/m (fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

Haz de fibras de carbono 2: resistencia a la tracción de 4,90 GPa, módulo elástico de tracción de 250 GPa, número de filamentos de 60.000, peso por metro de 3,2 g/m (fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

20 Haz de fibras de carbono 3: resistencia a la tracción de 4,2 GPa, módulo elástico de tracción de 235 GPa, número de filamentos de 50.000, peso por metro de 3,8 g/m (fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

(Métodos de medición y evaluación)

25 [Medición de la viscosidad de la composición de resina con irradiación de radiación ultravioleta]

Se midió el cambio de viscosidad de la composición de resina mediante la radiación ultravioleta en las siguientes condiciones de medición.

- Dispositivo de medición: VAR-100 (fabricado por Reologica Instruments A.B.)
- Modo de ensayo: oscilación a alta velocidad
- 30 – Temperatura de medición: 30°C
- Tamaño de chapa: 8 mm de ϕ
- Separación: 0,05 mm
- Esfuerzo: 700 Pa
- Frecuencia: 1,59 Hz
- 35 – Intensidad de rayos ultravioleta ($\lambda = 365$ nm): 53 mW/cm²
- Tiempo de irradiación: 6,0 s.
- Número de irradiaciones e intervalo entre las mediciones de viscosidad: después de medir la viscosidad de la resina antes de la irradiación, se irradiaron los rayos ultravioleta una vez y, después de un intervalo de 120 s, se midió la viscosidad de la resina después de la irradiación.

40 [Medición de la viscosidad de la composición de resina]

Se midió la viscosidad de la composición de resina en las siguientes condiciones de medición.

45 Dispositivo de medición: Reómetro (DSR-200 fabricado por TA Instruments)

Chapa: chapa paralela de 40 de ϕ

50 Separación de chapa: 0,5 mm

Frecuencia de medición: 10 rad/s

Velocidad de calentamiento: 2°C/min

55 Esfuerzo: 3000 dinas/cm²

[Evaluación de la propiedad de impregnación del material preimpregnado]

60 El material preimpregnado obtenido se observó visualmente y se evaluó la impregnación con la composición de resina en la siguiente escala de dos puntos.

Círculo: no se observó parte no impregnada.

Cruz: se observó parte no impregnada.

[Evaluación de la propiedad de pegajosidad de material preimpregnado (evaluación sensorial)]

5 Se evaluó la propiedad de pegajosidad del material preimpregnado en la siguiente escala de cuatro puntos basada en una sensación táctil del material preimpregnado y una propiedad de corrección de posición entre los materiales preimpregnados.

Círculo doble: la propiedad de pegajosidad es moderada y la posición se puede corregir sin problemas

10 Círculo: se observa una ligera adherencia, pero es posible la corrección de posición

Cruz (baja): sustancialmente no se observa pegajosidad

15 Cruz (alta): la pegajosidad es extremadamente alta y la resina se adhiere a la mano; o la posición del material preimpregnado no se puede corregir mientras se mantiene la forma

[Evaluación de la propiedad de pegajosidad]

20 Se realizó la medición de la siguiente manera: se unió una película de polietileno al material preimpregnado tal como se muestra en la figura 3 de modo que el área de contacto fuese de 50 mm de anchura y 50 mm de longitud; se colocó una pesa sobre el mismo tal como se muestra en la figura 4 de tal manera que se distribuyese una carga de manera uniforme en el área; y 60 segundos más tarde, se retiró la pesa, luego se elevaron suavemente en vertical la película de polietileno y el material preimpregnado, y se midió el tiempo de desprendimiento de la película de polietileno. Se determinó la propiedad de pegajosidad del material preimpregnado a partir del tiempo así medido. Se repitió el ensayo usando nueve pesas de 5, 7, 15, 30, 60, 150, 300, 600 y 1.200 g secuencialmente en este orden, hasta que la película de polietileno no se desprendió en el plazo de los 10 segundos posteriores a la elevación vertical. Cuando no se desprendió la película de polietileno en el plazo de 10 segundos, se usó la carga de la pesa usada como índice para la propiedad de pegajosidad. Si se desprendió la película de polietileno incluso con la pesa de 1.200 g, se usó esta carga como índice para la propiedad de pegajosidad. La medición de la propiedad de la adherencia se realizó tres veces y se obtuvo un promedio.

35 Se usaron tres materiales preimpregnados de 35 cm de longitud y 20 cm de anchura en un estado de laminación. Además, se colocó una chapa de acero inoxidable de 1 mm de grosor, 35 cm de longitud y 20 cm de anchura debajo del material preimpregnado para impedir la distorsión del material preimpregnado.

Película de polietileno: película de Polyton LD (nombre comercial) fabricada por HiroSekikako K.K., con 25 μm de grosor, 50 mm de anchura, 250 mm de longitud

[Evaluación de la capacidad de adaptación]

40 Se cortaron dos piezas de material preimpregnado de la dirección de 0° y la dirección de 90°, de 50 mm de anchura y 300 mm de longitud del mismo material preimpregnado; se laminó la pieza de material preimpregnado de 90° sobre la pieza de material preimpregnado de 0° para obtener una probeta; y se dejó la probeta durante 60 minutos en condiciones de 23°C y 50% de humedad.

45 Usando un aparato tal como se muestra en la figura 5, se colocó una pesa de 300 g sobre la probeta de tal manera que se distribuyese una carga de manera uniforme en un área de 50 mm de longitud desde un extremo de la probeta y 50 mm de anchura; y se dejó la probeta. Tres minutos más tarde, se midió el ángulo de flexión de la probeta usando un transportador como índice para la capacidad de adaptación. Se usó un promedio de los resultados de tres mediciones como el índice para la capacidad de adaptación.

[Evaluación de la propiedad de unión]

55 Se evaluó una propiedad de unión del material preimpregnado en el siguiente método. Se dejaron dos materiales preimpregnados, que se habían cortado en un tamaño de 150 mm en una dirección longitudinal y 50 mm en una dirección de anchura de la fibra de refuerzo incluida en los materiales preimpregnados, durante al menos 30 minutos a una temperatura ambiente de 23°C y 50% de humedad; y se laminaron los materiales preimpregnados uno sobre otro con una película de desmoldeo interpuesta entre ellos, para evitar que se adhiriesen entre sí. Se retiró la película de desmoldeo de un área de 50 mm de longitud desde un extremo y 50 mm de anchura (el área denominada a continuación en el presente documento área de unión) y se definió el resto como área sin unión. Al usar una máquina de ensayo universal (modelo 5565, fabricada por Instron®), se aplicó una presión de 30 N/25 cm² a toda el área de unión durante 1 minuto para la unión por presión. Se evaluó el estado de unión en la siguiente escala de dos puntos.

65 Círculo: los materiales preimpregnados mantuvieron un estado de unión entre sí al elevar la muestra manteniendo el área sin unión de uno de los materiales preimpregnados.

Cruz: los materiales preimpregnados se separaron en el área de unión.

[Evaluación de la propiedad de corrección de posición]

5 Se elevó el área sin unión de los dos materiales preimpregnados unidos mediante el mismo método que en la evaluación de la propiedad de unión, los materiales preimpregnados se separaron en una dirección vertical con respecto a una superficie de contacto a una velocidad de 10 mm/s, y se evaluó el estado de conservación de forma de los materiales preimpregnados en la siguiente escala de dos puntos.

10 Círculo: se conservaron la forma y el estado de superficie del material preimpregnado.

Cruz: se deterioró la forma o el estado de superficie del material preimpregnado.

15 [Evaluación de la flexibilidad del material preimpregnado]

Se flexionó el material preimpregnado producido con los dedos y se observó, y se evaluó la flexibilidad del material preimpregnado basándose en la observación en la siguiente escala de dos puntos.

20 Círculo: el material preimpregnado era muy flexible y seguía fácilmente un material de molde con curvas.

Cruz: el material preimpregnado era rígido y duro, y apenas seguía un material de molde con curvas.

[Producción de material compuesto reforzado con fibra]

25 [Curado en autoclave]

30 Se estratificó un número predeterminado de materiales preimpregnados unidireccionales en la misma dirección de fibra y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío y se cargó un autoclave con la bolsa. Se elevó la temperatura en el interior del autoclave a una velocidad de 2°C/min y se mantuvo a 80°C durante 1 hora. Y luego se elevó la temperatura a una velocidad de 2°C/min y se mantuvo a 130°C durante 1,5 horas, para curar y obtener así el material compuesto reforzado con fibra. Durante este procedimiento, tuvo lugar una presurización después de mantenimiento a 80°C durante 1 hora, para hacer así que la presión en el interior del autoclave fuese de 6,0 kg/cm². Se detuvo la bomba de vacío cuando la presión en el interior del autoclave era de 35 1,4 kg/cm², y se abrió la bolsa a la atmósfera.

[Curado en bolsa de vacío]

40 Se estratificó un número predeterminado de materiales preimpregnados unidireccionales en la misma dirección de fibra y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío y se cargó un horno con la bolsa. Se elevó la temperatura en el interior del horno a una velocidad de 0,5°C/min y se mantuvo a 90°C durante 2 horas. Y luego se elevó la temperatura a una velocidad de 0,17°C/min y se mantuvo a 110°C durante 4 horas, para curar y obtener así el material compuesto reforzado con fibra.

45 [Evaluación del material compuesto reforzado con fibra]

[Evaluación de la propiedad de compresión a 0°]

50 Se estratificaron 2 capas del material preimpregnado y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío, y luego tuvo lugar el curado en autoclave o el curado en bolsa de vacío para obtener seis piezas del material compuesto reforzado con fibra (probetas) de 12,7 mm de anchura y 1 mm de grosor. Usando INSTRON® 5882 como dispositivo de medición, que cumple con el método SACMA SRM 1R y está dotado de una celda de carga de 100 kN, se midieron la resistencia a la compresión y el módulo elástico de compresión de las probetas así obtenidas en un entorno de 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa, en condiciones de 55 1,27 mm/min de velocidad de cruceta; y los valores medidos se convirtieron con Vf (fracción volumétrica de fibra) del 60%. Se midieron las seis probetas de manera similar y se obtuvo un promedio de valores. Cabe señalar que se realizó la medición adjuntando una pestaña, que había sido cortada de la misma chapa, a cada una de las probetas.

[Evaluación de la propiedad de flexión a 0°]

60 Se estratificaron 4 capas del material preimpregnado y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío, y luego tuvo lugar el curado en autoclave o el curado en bolsa de vacío para obtener seis piezas del material compuesto reforzado con fibra (probetas) de 12,7 mm de anchura, 120 mm de longitud y 2 mm de grosor.

65 Usando INSTRON® 4465 como dispositivo de medición, que cumple con la norma ASTM D790 y está dotado de una

5 celda de carga de 5 kN, se midieron la resistencia a la flexión, el módulo elástico de flexión y la deformación de rotura por flexión de las probetas así obtenidas en un entorno de 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa, en condiciones de: R de indentador = 5,0R; R de soporte = 3,2R; y L/D = 40. Los valores medidos para la resistencia a la flexión y el módulo elástico de flexión se convirtieron con Vf del 56%. Se midieron las seis probetas de manera similar y se obtuvo un promedio de valores.

[Evaluación de la propiedad de flexión a 90°]

10 Se estratificaron 4 capas del material preimpregnado y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío, y luego tuvo lugar el curado en autoclave o el curado en bolsa de vacío para obtener seis piezas del material compuesto reforzado con fibra (probetas) que tenían 25,4 mm de anchura, 60 mm de longitud y 2 mm de grosor.

15 Usando INSTRON® 4465 como dispositivo de medición, que cumple con la norma ASTM D790 y está dotado de una celda de carga de 500 kN, se midieron la resistencia a la flexión, el módulo elástico de flexión y la deformación de rotura por flexión de las probetas así obtenidas en un entorno de 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa, en condiciones de: R de indentador = 5,0R; R de soporte = 3,2R; y L/D = 16. Se midieron las seis probetas de manera similar y se obtuvo un promedio de valores.

20 [Evaluación de la propiedad ILSS]

25 Se estratificaron 4 capas del material preimpregnado y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío, y luego tuvo lugar el curado en autoclave o el curado en bolsa de vacío para obtener seis piezas del material compuesto reforzado con fibra (probetas) de 6,3 mm de anchura, 20 mm de longitud y 2,6 mm de grosor.

30 Usando INSTRON® 4465 como dispositivo de medición, que cumple con la norma ASTM D 2344 y está dotado de una celda de carga de 5 kN, se midió la ILSS (*interlayer shearing strength*, resistencia al cizallamiento entre capas) de las probetas así obtenidas en un ambiente de 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa, en condiciones de: 1,27 mm/min de velocidad de cruceta; R de indentador = 3,2R; R de soporte = 1,6R; y L/D = 4.

[Evaluación de G'-Tg]

35 Se estratificaron cuatro capas de materiales preimpregnados y se embolsaron. Se despresurizó el interior de la bolsa mediante una bomba de vacío, y luego tuvo lugar el curado en autoclave o el curado en bolsa de vacío para obtener 1 pieza del material compuesto reforzado con fibra (probetas) que tenía 12,7 mm de anchura, 55 mm de longitud y 2 mm de grosor.

40 Usando ARES-RDA (fabricado por instrumentos de TA), que cumple con la norma ASTM D4065, se midió G'-Tg de las probetas así obtenidas en condiciones de: velocidad de calentamiento de 5°C/min; frecuencia de 1 Hz; deformación del 0,05%; y midiendo el intervalo de temperatura de temperatura ambiente a 180°C.

[Preparación de mezcla madre de agente de curado térmico]

45 Se midieron el componente (A), el componente (C) y un coadyuvante de curado según la composición mostrada en la tabla 1, se agitaron y se combinaron en un recipiente. Se combinó de manera fina adicionalmente la mezcla así obtenida en un molino de tres cilindros para obtener una mezcla madre de agente de curado térmico.

50 [Tabla 1]

Composición (partes en masa)		Mezcla madre de agente de curado térmico
Componente (A)	A - 1	100
Componente (C)	C - 1	50
Adyuvante de curado	DCMU	33

[Preparación de las mezclas madre de iniciación de polimerización 1 a 3]

55 Se midieron el componente (A) y el componente (D) según las composiciones mostradas en la tabla 2, se agitaron y se combinaron en recipientes. Se combinaron de manera fina adicionalmente las mezclas así obtenidas mediante un molino de tres cilindros para obtener las mezclas madre de iniciador de polimerización 1 a 3.

[Tabla 2]

Composición (partes en masa)		Mezcla madre de iniciador de fotopolimerización 1	Mezcla madre de iniciador de fotopolimerización 2	Mezcla madre de iniciador de fotopolimerización 3
Componente (A)	A - 1	100	100	100
Componente (D)	D - 1	100	0	0
	D - 2	0	100	0
	D - 3	0	0	100

[Preparación de las mezclas madre 1 y 2 con iniciador de polimerización y agente de curado térmico combinados]

5 Se midieron el componente (B), el componente (C), el componente (D) y un coadyuvante de curado según las composiciones mostradas en la tabla 3, se agitaron y se combinaron en recipientes. Se combinaron de manera fina adicionalmente las mezclas así obtenidas en un molino de tres cilindros para obtener mezclas madre de agente de curado térmico y de iniciador de fotopolimerización.

10

[Tabla 3]

Composición (partes en masa)		Mezcla madre 1 con iniciador de fotorreacción y agente térmico combinados	Mezcla madre 2 con iniciador de fotorreacción y agente térmico combinados
Componente (B)	B - 1	100	0
	B - 2	0	100
Componente (C)	C - 1	42	42
Componente (D)	D - 4	28	28
Adyuvante de curado	DCMU	20	20

[EJEMPLO 1]

15

[Preparación de la composición de resina de matriz]

20

Se midieron 57,7 partes en masa de A-1 y 18 partes en masa de A-2, como componente (A), en un matraz de vidrio, se calentaron hasta 130°C en un baño de aceite, se combinaron y luego se enfriaron hasta aproximadamente 60°C. A la mezcla así obtenida, se le añadieron 10 partes en masa de B-1 como componente (B); 22,5 partes en masa de la mezcla madre de agente de curado térmico preparada anteriormente (tabla 1); y 4 partes en masa de la mezcla madre de iniciador de polimerización 1 preparada anteriormente (tabla 2), y se agitaron para su combinación usando una mezcladora híbrida (nombre comercial: HM-500 fabricada por KEYENCE CORPORATION), obteniéndose así una composición de resina de matriz 1.

25

Como resultado de la medición de un cambio de viscosidad mediante irradiación con radiación ultravioleta de la composición de resina de matriz 1 así obtenida, la viscosidad antes de la irradiación con radiación ultravioleta fue de $5,5 \times 10^1$ Pa·s y la viscosidad después de una única irradiación con radiación ultravioleta fue de $2,5 \times 10^3$ Pa·s a 30°C.

30

[Producción de material preimpregnado]

35

Se envolvió una hoja de papel de desmoldeo alrededor de una máquina bobinadora de tambor en la que se instaló un tambor de 2 m de circunferencia. Se bobinó la fibra de carbono 1 a su alrededor con un ajuste de 200 g/m² de FAW (peso por unidad de área de fibra).

40

Mientras tanto, se mantuvo la temperatura de una resina en un baño de resina a de 40°C a 50°C, y se aplicó la composición de resina de matriz 1 a un cable de haces de fibras de carbono 1 usando un rodillo de contacto fijándose la holgura de la rasqueta en de 200 a 400 μm. Y luego, alrededor del haz de fibras de carbono 1 bobinado alrededor del tambor por adelantado, se bobinó el cable sobre el que se había aplicado la composición de resina de matriz 1 con los ajustes de 2 m/min de velocidad circunferencial del tambor y 200 g/m² de FAW. Después de eso, se bobinó el haz de fibras de carbono 1 a su alrededor con el ajuste de 200 g/m² de FAW, se adjuntó una hoja de papel de desmoldeo sobre el mismo, y se retiraron del tambor todas las materias descritas anteriormente. Se procesaron estas materias, sin calentamiento, tres veces mediante una máquina de prensa de termofijación (nombre comercial: JR-600S fabricada por Asahi Fiber Industry Corporation, longitud de procesamiento: 1340 mm, presión: presión del cilindro) en condiciones de 0,2 MPa de presión y 0,9 m/min de velocidad de alimentación, para obtener así un material preimpregnado 1.

45

El intento de desmontar el material preimpregnado 1 con los dedos fracasó y el material preimpregnado 1 no se desmontó, puesto que la composición de resina de matriz 1 funcionó completamente como enlace entre las fibras de carbono. Además, no se observó visualmente una parte no impregnada de la composición de resina de matriz 1, lo que significa que se confirmó un estado de impregnación superior.

5 Y luego, se irradió el material preimpregnado 1 así obtenido, con rayos ultravioleta de 240 mW/cm² de iluminación y 320 mJ/cm² de irradiancia, usando una lámpara de haluro metálico (fabricada por EYE GRAPHICS Co., Ltd.).

10 Se evaluaron la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 1 así irradiado con los rayos ultravioleta. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[EJEMPLOS 2]

[Preparación de la composición de resina de matriz]

15 Se obtuvo una composición de resina de matriz 2 de manera similar al ejemplo 1, excepto en que la composición se cambió a la mostrada en la tabla 4.

20 Como resultado de la medición de un cambio de viscosidad mediante irradiación con radiación ultravioleta de la composición de resina de matriz 2 así obtenida, la viscosidad antes de la irradiación con radiación ultravioleta fue de $8,7 \times 10^1$ Pa·s y la viscosidad después de una única irradiación con radiación ultravioleta fue de $1,2 \times 10^5$ Pa·s a 30°C.

[Producción de material preimpregnado]

25 Se produjo un material preimpregnado 2 de manera similar al ejemplo 1, excepto por el uso de la composición de resina de matriz 2. Se irradió el material preimpregnado 2 así obtenido, con rayos ultravioleta de manera similar al ejemplo 1. Se evaluaron la propiedad de impregnación de la composición de resina de matriz 2, así como la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 2 así irradiado con los rayos ultravioleta. Se muestran los resultados en la tabla 4.

30 El peso del material preimpregnado así obtenido medido mediante un método con disolventes fue de 594 g/m² de FAW, y un 34% de contenido de resina.

35 Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en autoclave para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[Ejemplo 3]

40 Se obtuvo una composición de resina de matriz 3 de manera similar al ejemplo 1, excepto en que la composición se cambió a la mostrada en la tabla 4.

45 Se produjo un material preimpregnado 3 de manera similar al ejemplo 1, excepto por el uso de la composición de resina de matriz 3. Se irradió el material preimpregnado 3 así obtenido, con rayos ultravioleta de manera similar al ejemplo 1. Se evaluaron la propiedad de impregnación de la composición de resina de matriz 3, así como la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 3 así irradiado con los rayos ultravioleta. Se muestran los resultados en la tabla 4.

50 El peso del material preimpregnado así obtenido medido mediante un método con disolventes fue de 592 g/m² de FAW, y un 27% de contenido de resina.

55 Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en autoclave para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[Ejemplo 4]

60 Se obtuvo una composición de resina de matriz 4 de manera similar al ejemplo 1, excepto en que la composición se cambió a la mostrada en la tabla 4.

65 Se produjo un material preimpregnado 4 de manera similar al ejemplo 1, excepto por el uso de la composición de resina de matriz 4. Se irradió el material preimpregnado 4 así obtenido, con rayos ultravioleta de manera similar al ejemplo 1. Se evaluaron la propiedad de impregnación de la composición de resina de matriz 4, así como la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 4 así irradiado con los rayos ultravioleta. Se muestran los resultados en la tabla 4. El peso del material preimpregnado así obtenido medido mediante un método

con disolventes fue de 539 g/m^2 de FAW, y un 36% de contenido de resina.

5 Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en autoclave para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
	Composición de resina de matriz 1	Composición de resina de matriz 2	Composición de resina de matriz 3	Composición de resina de matriz 4	Composición de resina de matriz 5	Composición de resina de matriz 5	Composición de resina de matriz 6	Composición de resina de matriz 7	Composición de resina de matriz 8	Composición de resina de matriz 9	Composición de resina de matriz 10
A	72	60	60	60	50	50	50	66,4	56	40	40
	18	15	15	15	-	-	-	20	14	10	60
B	-	-	-	-	40	-	40	-	-	-	-
	10	25	25	25	10	-	-	-	30	50	-
C	6,1	5,1	5,1	5,1	4,2	4,2	4,2	6,8	4,8	3,4	5
-	4,1	3,4	3,4	3,4	2,8	2,8	2,8	4,5	3,2	2,3	3,3
D	2	2	-	-	-	-	-	-	2	2	-
	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	2	-	2	-	-	-	-
	90	75	75	75	90	90	90	100	70	50	100
Viscosidad de resina (30°C (Pa·s))	10	25	25	25	10	10	10	0	30	50	0
Antes de irradiación con radiación UV	5,5 x 10 ¹	8,7 x 10 ¹	9,0 x 10 ¹	9,2 x 10 ¹	5,8 x 10 ¹	5,8 x 10 ¹	4,2 x 10 ¹	6,0 x 10 ¹	1,5 x 10 ²	8,0 x 10 ²	7,3 x 10 ³
Después de irradiación con radiación UV	2,5 x 10 ³	1,2 x 10 ⁵	1,3 x 10 ⁵	1,2 x 10 ⁵	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	1,8 x 10 ⁴	6,2 x 10 ¹	1,8 x 10 ⁵	1,3 x 10 ⁶	7,4 x 10 ³
Fibra de carbono	Fibra carbono 1	Fibra carbono 1	Fibra carbono 1	Fibra carbono 1	Fibra carbono 2	Fibra carbono 2	Fibra carbono 3	Fibra carbono 2	Fibra carbono 1	-	Fibra carbono 1
Propiedad de unión	Material preimpreg. 1	Material preimpreg. 2	Material preimpreg. 3	Material preimpreg. 4	Material preimpreg. 5	Material preimpreg. 6	Material preimpreg. 6	Material preimpreg. 7	Material preimpreg. 8	Material preimpreg. 9	Material preimpreg. 9
Después de irradiación con radiación UV	O	O	O	O	O	O	O	x	O	-	O
Después de irradiación con radiación UV	O	O	O	O	O	O	O	O	x	-	O
Propiedad de impregnación	O	O	O	O	O	O	O	O	O	-	O
Propiedad de pegajosidad	O	O	O	O	O	O	O	x (alta)	x (baja)	-	⊗
Flexibilidad	O	O	O	O	O	O	O	O	O	-	x
Resistencia a la compresión a 0° (MPa) _h	-	1310	1450	1500	1470	1560	-	-	-	-	-
Módulo elástico de compresión a 0° (GPa) _h	-	116	117	127	138	117	-	-	-	-	-
Resistencia a la flexión a 0° (MPa) _h	-	1420	1460	1370	1500	1620	-	-	-	-	-
Módulo elástico de flexión a 0° (GPa) _h	-	118	108	115	120	123	-	-	-	-	-
Resistencia a la compresión a 0° (MPa) _h	-	67	63	72	123	120	-	-	-	-	-
Módulo elástico de compresión a 0° (GPa) _h	-	7,6	7,6	8,4	7,4	7,9	-	-	-	-	-
Resistencia a cizallamiento entre capas G [*] -Tg (°C)	-	84	82	83	90	91	-	-	-	-	-
G [*] -Tg (°C)	-	90	90	91	115	111	-	-	-	-	-

*1 Todos los valores convertidos con 56% de Vf *1: Impregnación O; propiedad de pegajosidad O; y flexibilidad O estimables fácilmente a partir de los datos para el componente de resina 6 (cambio de viscosidad mediante calentamiento e irradiación con radiación UV)
 *2: Impregnación O; propiedad de pegajosidad x; y flexibilidad O estimables fácilmente a partir de los datos para el componente de resina 9 (cambio de viscosidad mediante calentamiento e irradiación con radiación UV)

Cabe señalar que, en la tabla 4, "Contenido de componente (B)" es una proporción del componente (B) con respecto al total de la cantidad del componente (A) completo y la cantidad de combinación del componente (B) que es del 100% en masa.

5 [Ejemplo 5]

[Preparación de la composición de resina]

10 Se midieron 50 partes en masa de A-1 y 40 partes en masa de A-3, como componente (A), en un matraz de vidrio, se calentaron hasta 130°C en un baño de aceite, se combinaron y luego se enfriaron hasta aproximadamente 60°C. Se puso la mezcla en una amasadora, se añadieron 19 partes en masa de la mezcla madre 1 con el iniciador de polimerización y el agente de curado térmico combinados (tabla 3) preparada de antemano, y se agitó a 60°C para obtener una composición de resina de matriz 5.

15 Como resultado de la medición de un cambio de viscosidad mediante irradiación con radiación ultravioleta de la composición de resina de matriz 5 así obtenida, la viscosidad antes de la irradiación con radiación ultravioleta fue de $5,8 \times 10^2$ Pa·s y la viscosidad después de una única irradiación con radiación ultravioleta fue de $9,3 \times 10^3$ Pa·s a 30°C.

20 [Producción de material preimpregnado]

Se produjo un material preimpregnado de la siguiente manera, usando el dispositivo de producción de material preimpregnado ilustrado en la figura 1. Se usó la fibra de carbono 3 como fibra de refuerzo.

25 En primer lugar, se cargó un baño de resina de la unidad 12 de aplicación con la composición de resina de matriz 5 y se mantuvo una temperatura de resina en el baño de resina a 60°C. Se ajustó una holgura antirroturas de la hilera 12a en 300 μm, se formó una primera hoja de fibra de refuerzo A1 continua usando fibra de carbono; y se aplicó la composición de resina de matriz 5 a una primera cara de la misma. Se formó una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 continua usando fibra de carbono, y se laminó sobre la cara de la hoja A1 a la que se había aplicado la
30 composición de resina de matriz 5. Y luego, se extrajeron la hoja A1 y la hoja A2 en condiciones de 5,0 m/min de velocidad de extracción; se alimentó una hoja de protección desde el cilindro 14 de suministro de hoja de protección; y estos materiales de base de fibra se intercalaron adicionalmente entre las hojas de protección.

35 Después de eso, usando la unidad 13 de presurización, se impregnó la hoja A2 con la composición de resina de matriz 5 que se había aplicado a la hoja A1 en condiciones de $9,8 \times 10^3$ N como fuerza de compresión de los rodillos 13a, 13b de presurización, para obtener de ese modo un material preimpregnado. Y luego, se irradió el material preimpregnado así obtenido, con rayos ultravioleta de 240 mW/cm² de iluminación y 320 mJ/cm² de irradiancia, usando una lámpara de haluro metálico (fabricada por EYE GRAPHICS Co., Ltd.). Se evaluaron la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado así irradiado con rayos ultravioleta. Se muestran los
40 resultados en la tabla 5.

El peso del material preimpregnado 5 así obtenido, medido mediante un método con disolventes, fue de 562 g/m² de FAW, y un 35% de contenido de resina.

45 Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en las tablas 4 y 5.

50 [Ejemplo 6]

[Producción de material preimpregnado]

55 Se obtuvo un material preimpregnado 6 mediante el mismo método que en el ejemplo 1, usando la fibra de carbono 3 y la composición de resina de matriz 5. El peso del material preimpregnado así obtenido, medido mediante un método con disolventes, fue de 313 g/m² de FAW, y un 31% de contenido de resina.

Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en las tablas 4 y 5.

60 [Ejemplo 7]

[Preparación de la composición de resina de matriz]

65 Se midieron 50 partes en masa de A-1 y 40 partes en masa de A-3, como componente (A), en un matraz de vidrio, se calentaron hasta 130°C en un baño de aceite, se combinaron y luego se enfriaron hasta aproximadamente 60°C.

Se puso la mezcla en una amasadora, se añadieron 19 partes en masa de la mezcla madre 2 con el iniciador de polimerización y el agente de curado térmico combinados (tabla 3) preparada de antemano, y se agitó a 60°C para obtener una composición de resina de matriz 6.

5 Como resultado de la medición de un cambio de viscosidad mediante irradiación con radiación ultravioleta de la composición de resina de matriz 6 así obtenida, la viscosidad antes de la irradiación con radiación ultravioleta fue de $4,2 \times 10^2$ Pa·s y la viscosidad después de una única irradiación con radiación ultravioleta fue de $1,8 \times 10^4$ Pa·s a 30°C. Suponiendo que se produjo un material preimpregnado usando la composición de resina de matriz 6, pudo estimarse que la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del mismo se encontraban dentro de un intervalo apropiado (evaluación del símbolo del círculo para ambas propiedades), según la viscosidad de antes y después de la irradiación con rayos ultravioleta, en comparación con la composición de resina de matriz 5. Por tanto, se omitió la producción de un material preimpregnado.

[Ejemplo 8]

15 [Producción de material preimpregnado]

Se obtuvo un material preimpregnado 10 mediante el mismo método que en el ejemplo 1, usando la fibra de carbono 3 y la composición de resina de matriz 5. El peso del material preimpregnado así obtenido medido mediante un método con disolventes fue de 467 g/m² de FAW, y un 29% de contenido de resina.

Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 5.

25 [Ejemplo 9]

[Producción de material preimpregnado]

30 Se obtuvo un material preimpregnado 11 mediante el mismo método que en el ejemplo 5, usando la fibra de carbono 3 y la composición de resina de matriz 5. El peso del material preimpregnado así obtenido, medido mediante un método con disolventes, fue de 790 g/m² de FAW, y un 30% de contenido de resina.

Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 5.

[Ejemplo 10]

40 [Producción de material preimpregnado]

Se produjo un material preimpregnado con la fibra de carbono 3 y la composición de resina de matriz 5 de la siguiente manera, usando el dispositivo 10 de producción de material preimpregnado ilustrado en la figura 2.

45 En primer lugar, se cargó un baño 12b de resina del medio 12 de aplicación con la composición de resina 3 y se mantuvo una temperatura de resina en el baño de resina a 50°C. Además, la holgura de la rasqueta (no ilustrada) se estableció en 530 μm. Como hojas de fibra de refuerzo A1 a A3, se usaron hojas de fibra de refuerzo en forma de hojas, en las cuales se alinearon cables de fibra de carbono en una dirección sin intervalo.

50 Y luego, se extrajeron la hoja de fibra de refuerzo A1, la hoja de fibra de refuerzo A2 y la hoja de fibra de refuerzo A3 mediante un rodillo 19 de accionamiento en condiciones de 6,0 m/min de velocidad de extracción; se aplicó la composición de resina 3 a la hoja de fibra de refuerzo A3 mediante el medio 12 de aplicación; la hoja de fibra de refuerzo A3 se intercaló entre la hoja de fibra de refuerzo A1 y la hoja de fibra de refuerzo A2; se alimentaron hojas 14a, 14b de protección desde un medio 14 de alimentación; y estas hojas de fibra de refuerzo se intercalan adicionalmente entre las hojas 14a, 14b de protección.

Posteriormente, se impregnaron la hoja de fibra de refuerzo A1 y la hoja de fibra de refuerzo A2 con la composición de resina 3 que se había unido a la hoja de fibra de refuerzo A3 mediante un medio 13 de impregnación, en condiciones de $130,7 \times 10^3$ N como fuerza de compresión de los rodillos 13a y 13b de presurización (para una anchura de 1 m de un precursor de material preimpregnado); y se bobinó un material preimpregnado así obtenido mediante un medio de bobinado. Y luego, se irradió el material preimpregnado así obtenido, con rayos ultravioleta de 240 mW/cm² de iluminación y 320 mJ/cm² de irradiancia, usando una lámpara de haluro metálico (fabricada por EYE GRAPHICS Co., Ltd.). Se evaluaron la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado así irradiado con rayos ultravioleta. Se muestran los resultados en la tabla 5.

65 El peso del material preimpregnado 12 así obtenido, medido mediante un método con disolventes, fue de

911 g/m² de FAW, y un 34% de contenido de resina.

5 Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 5.

[Ejemplo 11]

10 [Producción de material preimpregnado]

15 Se obtuvo un material preimpregnado 13 mediante el mismo método que en el ejemplo 10, usando la fibra de carbono 3 y la composición de resina de matriz 5. El peso del material preimpregnado así obtenido, medido mediante un método con disolventes, fue de 1240 g/m² de FAW, y un 29% de contenido de resina. Se evaluaron la propiedad de adherencia y la flexibilidad del material preimpregnado. Se muestran los resultados en la tabla 5.

20 [Tabla 5]

Composición de resina de matriz	Ejemplo 5		Ejemplo 6		Ejemplo 8		Ejemplo 9		Ejemplo 10		Ejemplo 11	
	Composición de resina de matriz 5	Fibra de carbono 2	Composición de resina de matriz 5	Fibra de carbono 3	Composición de resina de matriz 5	Fibra de carbono 3	Composición de resina de matriz 5	Fibra de carbono 3	Composición de resina de matriz 5	Fibra de carbono 3	Composición de resina de matriz 5	Fibra de carbono 3
Fibra de carbono	Material preimpregnado 5	Material preimpregnado 6	Material preimpregnado 10	Material preimpregnado 11	Material preimpregnado 10	Material preimpregnado 11	Material preimpregnado 12	Material preimpregnado 13	Material preimpregnado 12	Material preimpregnado 13	Material preimpregnado 13	Material preimpregnado 13
	Doble capa	Única capa	Única capa	Doble capa	Única capa	Doble capa	Triple capa	Triple capa	Triple capa	Triple capa	Triple capa	Triple capa
	600	300	450	750	450	750	600	1200	600	1200	600	1200
FAW (g/m ²)	595	313	467	790	467	790	911	1240	911	1240	1240	1240
Contenido de resina (%)	33	31	29	30	29	30	34	29	34	29	29	29
Viscosidad de resina (30°C (Pa·s))	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²	5,8 x 10 ²
Propiedad de adaptación (°)	Después de irradiación con radiación UV	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³
	Antes de irradiación con radiación UV	43	63	53	40	53	43	43	43	43	43	43
	Después de irradiación con radiación UV	46	54	53	50	53	43	33	43	43	33	33
Pegajosidad (carga (g))	Antes de irradiación con radiación UV	5,3	13,5	8,3	13,3	8,3	5,0	9,0	5,0	5,0	9,0	9,0
	Después de irradiación con radiación UV	8,3	1200	1200	40,5	1200	5,0	9,3	5,0	5,0	9,3	9,3
	Antes de irradiación con radiación UV	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Propiedad de corrección de posición	Después de irradiación con radiación UV	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Antes de irradiación con radiación UV	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Después de irradiación con radiación UV	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Propiedad de unión	Resistencia a la flexión a 90° (MPa)	136	136	124	120	124	125	115	125	125	115	115
	Módulo elástico de flexión a 90° (GPa)	7,21	7,86	7,85	7,21	7,85	6,99	7,54	6,99	6,99	7,54	7,54
	G'-Tg (°C)	115	116	111	116	111	116	111	116	116	111	111

[Ejemplos 12 a 14]

[Producción de material preimpregnado]

- 5 Los rayos ultravioleta se emitieron mediante el mismo método que en el ejemplo 5 usando una lámpara de haluro metálico (fabricada por EYE GRAPHICS Co., Ltd.), con una iluminación de 240 mW/cm² e irradiancia de 80, 160 y 480 mJ/cm², para obtener de ese modo los materiales preimpregnados 14 a 16. Se evaluaron la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad de los materiales preimpregnados así obtenidos. Se muestran los resultados en la tabla 6. Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado de la bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 6.

[Tabla 6]

		Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 5	Ejemplo 14
Composición de resina de matriz		Composición de resina de matriz 5	Composición de resina de matriz 5	Composición de resina de matriz 5	Composición de resina de matriz 5
Fibra de carbono		Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2
		Material preimpregnado 14	Material preimpregnado 15	Material preimpregnado 5	Material preimpregnado 16
Material preimpregnado	Método de producción	Doble capa	Doble capa	Doble capa	Doble capa
	FAW (g/m ²)	600	600	600	600
	FAW medido real (g/m ²)	595	595	595	595
	Contenido de resina (%)	33	33	33	33
Cantidad de irradiación con radiación UV (mJ/cm ²)		80	160	320	480
Viscosidad de resina (30°C (Pa·s))	Antes de irradiación con radiación UV	8,1 x 10 ¹	9,4 x 10 ²	9,0 x 10 ²	8,7 x 10 ²
	Después de irradiación con radiación UV	1,2 x 10 ⁴	1,2 x 10 ⁴	1,3 x 10 ⁴	1,3 x 10 ⁴
Propiedad de adaptación (°)	Antes de irradiación con radiación UV	43	43	43	43
	Después de irradiación con radiación UV	45	44	46	40
Pegajosidad (carga (g))	Antes de irradiación con radiación UV	5	5	5	5
	Después de irradiación con radiación UV	5	6	19	375
Propiedad de corrección de posición	Antes de irradiación con radiación UV	X	X	X	X
	Después de irradiación con radiación UV	○	○	○	○
Propiedad de unión	Antes de irradiación con radiación UV	○	○	○	○
	Después de irradiación con radiación UV	○	○	○	○

- 15 [Ejemplos comparativos 5 a 7 y ejemplo 15]

[Preparación de la composición de resina de matriz]

- 20 Se obtuvieron las composiciones de resina de matriz 11 a 14 mediante el mismo método que en el ejemplo 5, excepto por el cambio de las composiciones a las que se muestran en la tabla 7.

[Producción de material preimpregnado]

- 25 Se obtuvieron los materiales preimpregnados 17 a 20 mediante el mismo método que en el ejemplo 5, usando las composiciones de resina de matriz 11 a 14. Se evaluaron la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad de los materiales preimpregnados así obtenidos. Se muestran los resultados en la tabla 7. Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa de vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 7.

30

[Tabla 7]

		Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 5	Ejemplo 15	Ejemplo comparativo 7
Composición de resina de matriz		Composición de resina de matriz 11	Composición de resina de matriz 12	Composición de resina de matriz 5	Composición de resina de matriz 13	Composición de resina de matriz 14
Componente (A)	iER828	60	55	50	35	30
	iER1001	0	0	0	0	0
	AER4152	40	40	40	40	40
Componente (B)	3000A	0	5	10	25	30
	UE-8740	0	0	0	0	0
Componente (C)	Dicy	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
-	DCMU	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Componente (D)	Irgacure379	0	0	0	0	0
	Irgacure369	0	0	0	0	0
	Irgacure907	0	0	0	0	0
	Irgacure184	2	2	2	2	2
Cantidad total de composición (A) (% en masa)		100	95	90	75	70
Cantidad total de composición (B) (% en masa)		0	5	10	25	30
Propiedad física de resina	Resistencia mecánica (MPa)	168	164	158	154	160
	Módulo elástico (GPa)	3,40	3,32	3,32	3,32	3,41
	Alargamiento de fractura (%)	8,15	9,03	9,54	7,68	8,94
	Alargamiento a la rotura (%)	7,18	7,14	7,13	6,14	6,52
	Densidad (g/cm ³)	1,22	1,22	1,22	1,23	1,23
	Tg (°C)	126	127	124	114	109
Viscosidad de resina (30°C (Pa·s))	Antes de irradiación con radiación UV	9,8 x 10 ²	9,4 x 10 ²	5,8 x 10 ²	1,9 x 10 ³	2,0 x 10 ³
	Después de irradiación con radiación UV	8,2 x 10 ²	2,4 x 10 ³	9,3 x 10 ³	8,0 x 10 ⁵	1,7 x 10 ⁶
Fibra de carbono		Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2
		Material preimpregnado 17	Material preimpregnado 18	Material preimpregnado 5	Material preimpregnado 19	Material preimpregnado 20
Material preimpregnado	Método de producción	Doble capa	Doble capa	Doble capa	Doble capa	Doble capa
	FAW (g/m ²)	600	600	600	600	600
	FAW medido real (g/m ²)	609	612	595	598	599
	Contenido de resina (%)	30	31	33	32	31
Propiedad de adaptación (°)	Antes de irradiación con radiación UV	53	53	43	47	46
	Después de irradiación con radiación UV	51	54	46	45	47
Pegajosidad (carga (g))	Antes de irradiación con radiación UV	15,0	5,0	5,3	5,0	7,0
	Después de irradiación con radiación UV	25,0	54,5	82,5	1200	
Propiedad de corrección de posición	Antes de irradiación con radiación UV	x	x	x	x	x
	Después de irradiación con radiación UV	x	x	○	○	○
Propiedad de unión	Antes de irradiación con radiación UV	○	○	○	○	○
	Después de irradiación con radiación UV	○	○	○	○	x
Propiedad física compuesta	Resistencia a la flexión a 90° (MPa)	131	132	136	136	143
	Módulo elástico de flexión a 90° (GPa)	8,47	8,34	7,21	8,29	8,38
	G ² -Tg (°C)	113	113	115	107	107

[Preparación de la composición de resina de matriz]

Se obtuvieron las composiciones de resina de matriz 15 a 19 mediante el mismo método que en el ejemplo 5, excepto por el cambio de las composiciones a las que se muestran en la tabla 8.

5

[Producción de material preimpregnado]

Se obtuvieron los materiales preimpregnados 21 a 25 mediante el mismo método que en el ejemplo 5, usando las composiciones de resina de matriz 15 a 19. Además, se estratificó el material preimpregnado así obtenido en un número predeterminado de capas y luego se curó mediante el curado en bolsa al vacío para producir un material compuesto reforzado con fibra, que se evaluó para determinar diversas propiedades. Se muestran los resultados en la tabla 8.

10

[Tabla 8]

15

Composición de resina de matriz		Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
		Composición de resina de matriz 15	Composición de resina de matriz 16	Composición de resina de matriz 17	Composición de resina de matriz 18	Composición de resina de matriz 19
Componente (A)	iER828	15	70	85	72	75
	iER1001				18	
	AER4152	60	20	5		0
Componente (B)	3000A	25	10	10	10	25
	UE-8740					
Componente (C)	Dicy	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
-	DCMU	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Componente (D)	Irgacure379	0	0	0	0	0
	Irgacure369	0	0	0	0	0
	Irgacure907	0	0	0	0	0
	Irgacure184	2	2	2	2	2
Cantidad total de composición (A) (% en masa)		75	90	90	90	75
Cantidad total de composición (B) (% en masa)		25	10	10	10	25
Propiedad física de resina	Resistencia mecánica (MPa)	169	158	153	150	152
	Módulo elástico (GPa)	3,58	3,30	3,25	3,19	3,28
	Alargamiento de fractura (%)	10,3	9,29	9,77	9,95	8,38
	Alargamiento a la rotura (%)	6,78	7,11	7,14	7,03	8,90
	Densidad (g/cm ³)	1,24	1,22	1,22	1,22	1,23
Viscosidad de resina (30°C (Pa·s))	Tg (°C)	112	121	120	118	111
	Antes de irradiación con radiación UV	3,9x10 ⁴	6,1x10 ¹	1,3x10 ¹	4,6x10 ¹	1,2x10 ¹
	Después de irradiación con radiación UV	3,1x10 ⁵	1,1x10 ⁴	1,7x10 ⁴	1,2x10 ⁴	2,5x10 ⁵
Fibra de carbono		Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2	Fibra de carbono 2
		Material preimpregnado 21	Material preimpregnado 22	Material preimpregnado 23	Material preimpregnado 24	Material preimpregnado 25
Material preimpregnado	Método de producción	Doble capa	Doble capa	Doble capa	Doble capa	Doble capa
	FAW (g/m ²)	600	600	600	600	600
	FAW medido real (g/m ²)	611	610	620	612	616
	Contenido de resina (%)	27	29	29	32	27
Propiedad de adaptación (°)	Antes de irradiación con radiación UV	2	57	58	59	49
	Después de irradiación con radiación UV	2	59	58	56	53
Pegajosidad (carga (g))	Antes de irradiación con radiación UV	225,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Después de irradiación con radiación UV	No es posible unirse	5,0	5,0	5,0	5,0
Propiedad de corrección de posición	Antes de irradiación con radiación UV	○	x	x	x	x
	Después de	○	○	○	○	○

	irradiación con radiación UV					
Propiedad de unión	Antes de irradiación con radiación UV	○	○	○	○	○
	Después de irradiación con radiación UV	x	○	○	○	○
Propiedad física compuesta	Resistencia a la flexión a 90° (MPa)	113	135	127	121	–
	Módulo elástico de flexión a 90° (GPa)	7,81	8,58	8,65	8,31	–
	G-Tg (°C)	108	114	107	109	–

[EJEMPLO COMPARATIVO 1]

[Preparación de la composición de resina]

5 Se midieron 66,4 partes en masa de A-1 y 20 partes en masa de A-2, como componente (A), en un matraz de vidrio, se calentaron hasta 130°C en un baño de aceite, se combinaron y luego se enfriaron hasta aproximadamente 60°C. Se añadieron 25 partes en masa de la mezcla madre del agente de curado térmico preparada anteriormente (tabla 1), y se agitaron y se combinaron en un baño de agua ajustado a 60°C, para así obtener la composición de resina de matriz 7.

10 La viscosidad medida mediante el aparato DSR-200 de la composición de resina de matriz 7 así obtenida fue de $6,0 \times 10^1$ Pa·s a 30°C.

15 [Producción de material preimpregnado]

Se envolvió una hoja de papel de desmoldeo alrededor de una máquina bobinadora de tambor en la que se instaló un tambor de 2 m de circunferencia.

20 Mientras tanto, se mantuvo la temperatura de una resina en un baño de resina a de 40°C a 50°C, y la composición de resina de matriz 7 se aplicó a un haz de fibras de la fibra de carbono 2 usando un rodillo de contacto fijándose la holgura de la rasqueta en de 500 a 600 μm. Y luego, alrededor del papel de desmoldeo envuelto alrededor del tambor por adelantado, se bobinó el cable sobre el que se había aplicado la composición de resina matriz 7 con los ajustes de 2 m/min de velocidad circunferencial del tambor y 600 g/m² de FAW, y estos se retiran del tambor.

25 Se procesaron estas materias, sin calentamiento, tres veces mediante una prensa de termofijación (nombre comercial: JR-600S fabricada por Asahi Fiber Industry Corporation, longitud de procesamiento: 1340 mm, presión: presión del cilindro) en condiciones de presión de 0,2 MPa y 0,9 m/min de velocidad de alimentación, para obtener así un material preimpregnado 7.

30 Como resultado de la observación visual del material preimpregnado 7 así obtenido, no se observó una parte no impregnada de la composición de resina de matriz 7, lo que significa que se confirmó un estado de impregnación superior.

35 Además, se evaluaron la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 7. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[EJEMPLO COMPARATIVO 2]

40 Se obtuvo una composición de resina de matriz 8 de manera similar al ejemplo 1, excepto en que la composición se cambió a la mostrada en la tabla 4.

45 Luego se produjo un material preimpregnado 8 de manera similar al ejemplo 1, excepto por el uso de la composición de resina de matriz 8. El material preimpregnado 8 así obtenido se irradió con rayos ultravioleta de manera similar al ejemplo 1. Se evaluaron la propiedad de impregnación de la composición de resina de matriz 8, así como la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 8 así irradiado con los rayos ultravioleta. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[Ejemplo comparativo 3]

50 Se obtuvo una composición de resina 9 de manera similar al ejemplo 1, excepto en que la composición se cambió a la mostrada en la tabla 4.

55 Como resultado de la medición de un cambio de viscosidad mediante irradiación con radiación ultravioleta de la composición de resina 9 así obtenida, la viscosidad antes de la irradiación con radiación ultravioleta fue de 8,0 x

10^4 Pa·s y la viscosidad después de la única irradiación con radiación ultravioleta fue de $1,3 \times 10^6$ Pa·s a 30°C .

A partir de estos resultados, se confirmó que la viscosidad de la composición de resina 9 aumentó considerablemente mediante la única irradiación con radiación ultravioleta. La propiedad de pegajosidad del material preimpregnado pudo estimarse, por tanto, fácilmente como débil (casi sin pegajosidad). Por tanto, se omitió la producción de un material preimpregnado.

[Ejemplo comparativo 4]

[Preparación de la composición de resina de matriz]

Se obtuvo una composición de resina de matriz 10 de manera similar al ejemplo 1, excepto en que la composición se cambió a la mostrada en la tabla 4.

La viscosidad medida mediante el aparato DSR-200 de la composición de resina de matriz 10 así obtenida fue de $7,2 \times 10^3$ Pa·s a 30°C .

[Producción de material preimpregnado]

La composición de resina 10 así obtenida se aplicó a papel de desmoldeo mediante una recubridora Comma (M-500 fabricada por HIRANO TECSEED Co., Ltd.) a 65°C , y se estratificó una película de polietileno como película de protección sobre el mismo para producir una película de fusión en caliente de $40,4 \text{ g/m}^2$ de FAW.

Se cortó la película de fusión en caliente en 2 m y se envolvió alrededor de una máquina de bobinado de tambor en la que se instaló un tambor de 2 m de circunferencia. Se bobinó la fibra de carbono 1 a su alrededor con un ajuste de 150 g/m^2 de FAW. Se unió a la misma otra película de fusión en caliente cortada en 2 m, para obtener una película doble.

Se retiró la película doble del tambor y se procesó tres veces mediante una prensa de termofijación que se calentó hasta 100°C (nombre comercial: JR-600S fabricada por Asahi Fiber Industry Corporation, longitud de procesamiento: 1340 mm, presión: presión del cilindro) en condiciones de 0,2 MPa de presión y 0,9 m/min de velocidad de alimentación, para obtener así un material preimpregnado. El material preimpregnado así obtenido se apiló en cuatro capas para obtener un material preimpregnado 9 de 600 g/m^2 de FAW.

Se evaluaron la propiedad de impregnación de la composición de resina 10, así como la propiedad de pegajosidad y la flexibilidad del material preimpregnado 9. Se muestran los resultados en la tabla 4.

Tal como resulta obvio en las tablas 4 y 5, las composiciones de resina de matriz 1 a 5 de los ejemplos 1 a 5 fueron superiores en cuanto a la propiedad de impregnación con la fibra de refuerzo. Además, como resultado de la flexión de los materiales preimpregnados 1 a 6 irradiados con rayos ultravioleta que se obtuvieron en los ejemplos 1 a 6, se observó una flexibilidad superior. En cuanto a la pegajosidad, se observó una ligera adherencia y fue posible la corrección de la posición incluso después de unir un material preimpregnado con otro material preimpregnado.

Por otro lado, la composición de resina de matriz 7 obtenida en el ejemplo comparativo 1 fue tan superior como los ejemplos en la propiedad de impregnación con la fibra de refuerzo y el material preimpregnado 7 mostró una flexibilidad superior al flexionarse con el dedo; sin embargo, la composición de resina de matriz 7 era extremadamente alta en la propiedad de pegajosidad y la resina se adhería a la mano y, por tanto, la corrección de posición era difícil después de unir un material preimpregnado con otro material preimpregnado.

La composición de resina de matriz 8 obtenida en el ejemplo comparativo 2 fue tan superior como los ejemplos en la propiedad de impregnación con la fibra de refuerzo y el material preimpregnado 8 irradiado con rayos ultravioleta mostró una flexibilidad superior al flexionarse con el dedo; sin embargo, la composición de resina de matriz 8 era baja en la propiedad de pegajosidad y la textura de la superficie del material preimpregnado estaba casi seca.

La composición de resina de matriz 10 obtenida en el ejemplo comparativo 4 fue tan superior como los ejemplos en la propiedad de impregnación con la fibra de refuerzo y el material preimpregnado 9 tenía una propiedad de pegajosidad apropiada y una propiedad de corrección de posición superior; sin embargo, el material preimpregnado 9 era rígido e inferior en cuanto a flexibilidad al flexionarse con el dedo.

60 **Aplicabilidad industrial**

Según el método para producir un material preimpregnado de la presente invención, incluso en el material preimpregnado con un peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo que es de $250\text{-}2.000 \text{ g/m}^2$, el conjunto de fibras de refuerzo puede impregnarse con la composición de resina de matriz sin generar vacíos, y puede obtenerse un material preimpregnado que tiene una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores. Además, el material preimpregnado obtenido mediante el método para producir un material preimpregnado de la presente

invención carece de recuperación.

5 Según el material preimpregnado obtenido mediante el método de la presente invención, incluso un material preimpregnado, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², tiene una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores. El material preimpregnado es adecuado para la producción de materiales estructurales de gran tamaño para, entre otros, vehículos y molinos de viento.

10 Según la composición de resina de matriz usada en el método de la presente invención, en la producción de un material preimpregnado, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², puede obtenerse una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores; y, en uso como material compuesto reforzado con fibra después del curado, pueden obtenerse propiedades físicas superiores.

15 Según el material compuesto reforzado con fibra obtenido usando el material preimpregnado producido mediante el método de la presente invención, incluso en un material compuesto reforzado con fibra, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², puede suprimirse una separación formada entre un molde y un material preimpregnado en la producción de un producto moldeado de gran tamaño que tiene una forma no lineal, mediante una capacidad de seguimiento superior a un molde debido a una flexibilidad y una propiedad de pegajosidad superiores; y puede impedirse la generación de vacíos mediante la propiedad de pegajosidad adecuada que elimina las bolsas de aire entre el molde y el material preimpregnado.
20

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un material preimpregnado que contiene fibras de refuerzo y una composición de resina de matriz, siendo el peso por metro cuadrado de las fibras de refuerzo de 250-2.000 g/m², comprendiendo el método de producción las siguientes etapas (1) - (3):
- (1) una etapa de combinación de composición de resina de matriz para obtener una composición de resina de matriz mezclando una resina epoxídica, un compuesto insaturado polimerizable por radicales, un agente de curado de resina epoxídica y un iniciador de polimerización que genera radicales, siendo en dicha etapa el contenido del compuesto insaturado polimerizable por radicales en relación con el 100% en masa del total de la resina epoxídica y el compuesto insaturado polimerizable por radicales del 10-25% en masa;
- (2) una etapa de impregnación de composición de resina de matriz para obtener un precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de un conjunto de fibras de refuerzo que es de 250-2.000 g/m² en peso con la composición de resina de matriz; y
- (3) una etapa de aumento de viscosidad superficial para obtener un material preimpregnado en el que la viscosidad de la composición de resina de matriz está más aumentada en la parte superficial que en la parte central, al permitir que el iniciador de polimerización presente en la parte superficial del precursor del material preimpregnado genere un radical, mientras que no se permite que el iniciador de polimerización presente en la parte central genere un radical, en el que
- la parte superficial es una zona más exterior que las fibras más próximas a una capa superficial,
- la parte central es una zona a una profundidad de al menos el 40%, con respecto al grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%, desde la superficie del precursor de material preimpregnado,
- la composición de resina de matriz usada para la impregnación en la etapa (2) tiene una viscosidad de 12 Pa·s a 3.000 Pa·s a 30°C, y
- un medio para permitir que el iniciador de polimerización genere un radical en la etapa (3) descrita anteriormente es el siguiente método (3-i):
- (3-i) un método de irradiación del precursor de material preimpregnado con una onda de energía seleccionada del grupo que consiste en: ultravioleta; infrarrojo; luz visible; y haz de electrones, con una intensidad incidente no mayor que una intensidad incidente tal que la transmitancia se vuelve del 0% a una profundidad del 40% desde una superficie del precursor de material preimpregnado con respecto al grosor del precursor de material preimpregnado que es del 100%.
2. Método para producir un material preimpregnado según la reivindicación 1, en el que el iniciador de polimerización es α -aminoalquilfenona o α -hidroxialquilfenona.
3. Método para producir un material preimpregnado según la reivindicación 1, en el que la etapa (2) incluye las siguientes etapas (2-i) a (2-iii):
- (2-i) una etapa de aplicación de composición de resina de matriz de aplicar la composición de resina de matriz a una primera cara de una primera hoja de fibra de refuerzo A1 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas;
- (2-ii) una etapa de laminación de matriz de fibra de refuerzo de laminar una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas sobre la cara de la hoja A1 a la que se ha aplicado la composición de resina de matriz; y
- (2-iii) una etapa de presurización de obtener el precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de la hoja A1 y la hoja A2 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1 y la hoja A2.
4. Método para producir un material preimpregnado según la reivindicación 1, en el que la etapa (2) incluye las siguientes etapas (2-iv) a (2-vi):
- (2-iv) una etapa de aplicación de composición de resina de matriz de aplicar la composición de resina de matriz a una primera hoja de fibra de refuerzo A1 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas;
- (2-v) una etapa de laminación de matriz de fibra de refuerzo de laminar una segunda hoja de fibra de refuerzo A2 y una tercera hoja de fibra de refuerzo A3 compuesta por haces de fibras de refuerzo consecutivas, sobre una primera cara de la hoja A1 y una segunda cara de la hoja A1, respectivamente; y

(2-vi) una etapa de presurización de obtener el precursor de material preimpregnado mediante la impregnación de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3 con la composición de resina de matriz mediante la presurización de la hoja A1, la hoja A2 y la hoja A3.

5

Fig.1

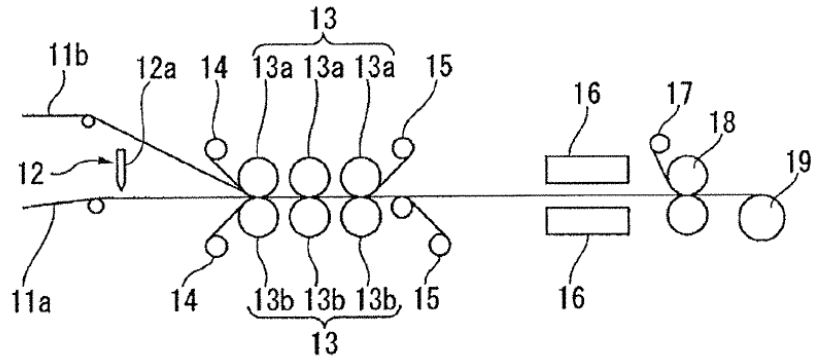


Fig.2

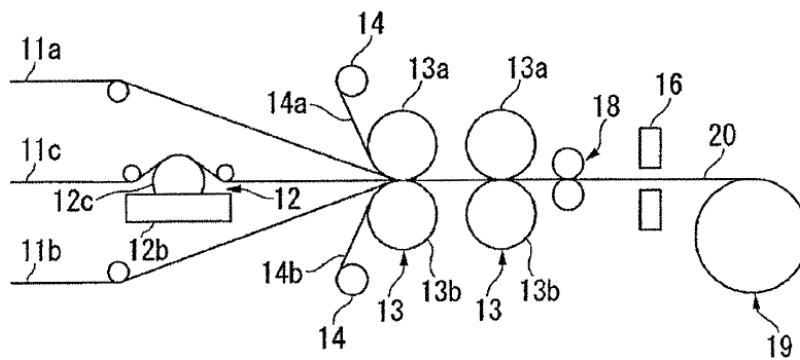


Fig.3

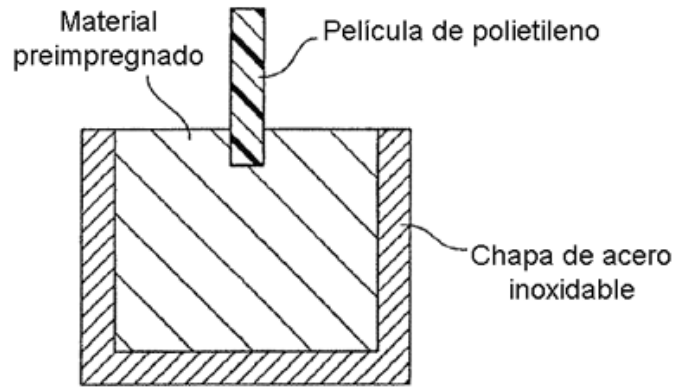


Fig.4

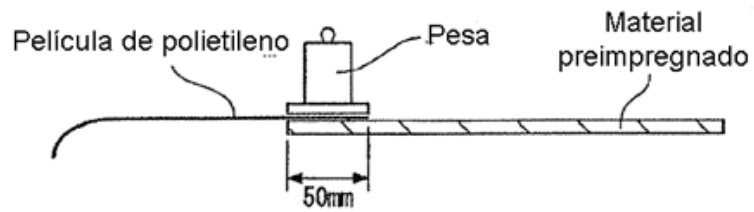


Fig.5

