(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 746 273**

(51) Int. Cl.:

C08J 5/24	(2006.01)
C08J 5/04	(2006.01)
B32B 5/06	(2006.01)
B32B 5/24	(2006.01)
B32B 5/28	(2006.01)
B32B 27/38	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012** **PCT/EP2012/076780**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013** **WO13093065**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012** **E 12816064 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 2794735**

(54) Título: **Mejoras en, o relacionadas con, materiales compuestos reforzados con fibra**

(30) Prioridad:

22.12.2011 EP 11195398
19.06.2012 EP 12172537

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2020

(73) Titular/es:

HEXCEL HOLDING GMBH (100.0%)
Industriestrasse 1
4061 Pasching, AT

(72) Inventor/es:

POINTER, WILHELM y
GANGLBERGER, THORSTEN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 273 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

Mejoras en, o relacionadas con, materiales compuestos reforzados con fibra

La presente invención se refiere a la producción de estructuras laminares disponiendo de un apilamiento de capas de estructuras curables en un molde y provocando el curado del apilamiento de estructuras. La invención se refiere, en particular, a la producción de estructuras reforzadas con fibra basadas en resina a partir de fibra impregnada con una resina curable tal como una resina epoxi. Dichas capas de estructuras curables en las que la resina no está curada se conocen a veces como preimpregnados. En una forma de realización, la invención se refiere a la producción de estructuras de turbinas eólicas, tales como conchas para los álabes de la turbina y largueros que soportan los álabes.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a materiales reforzados con fibras y, en particular, a preimpregnados que comprenden fibras y resinas termoendurecibles que pueden apilarse para formar una preforma y posteriormente curarse para formar un material compuesto reforzado. Dichos materiales compuestos son conocidos, son livianos y presentan una resistencia elevada, y se utilizan en muchas aplicaciones estructurales, tales como en las industrias automotriz y aeroespacial, y en aplicaciones industriales como componentes de turbinas eólicas, tales como largueros y las conchas utilizadas para fabricar los álabes.

Preimpregnado es el término que se utiliza para describir fibras y tejidos impregnados o en combinación con una resina en estado no curado y lista para el curado. Las fibras pueden encontrarse en forma de estopas o telas y una estopa generalmente comprende una pluralidad de fibras finas. Los materiales fibrosos y las resinas empleadas en los preimpregnados dependerán de las propiedades requeridas para el material reforzado con fibras curado y también del uso que se le dará al laminado curado. El material fibroso se describe en el presente documento como fibra estructural. La resina se puede combinar con fibras o tela de varias formas. La resina se puede adherir a la superficie del material fibroso. La resina puede impregnar parcialmente o completamente el material fibroso. La resina puede impregnar el material fibroso para proporcionar una vía que facilite la eliminación de aire o gas durante el procesamiento del material preimpregnado.

Se han propuesto varios procedimientos para la producción de preimpregnados, siendo uno de los procedimientos preferidos la impregnación de una banda fibrosa móvil con una resina termoestable no curada líquida, fundida o semisólida. El preimpregnado producido mediante este procedimiento se puede cortar en secciones de la longitud deseada y puede curarse mediante calentamiento un apilamiento de las secciones para producir el laminado reforzado con fibra final. El curado se puede realizar en una bolsa de vacío que se puede disponer en un molde para curado tal como se prefiere en la fabricación de estructuras de energía eólica tales como conchas para los álabes y largueros. Alternativamente, el apilamiento puede formarse y curarse directamente en un molde.

Una familia de resinas preferida para utilizar en dichas aplicaciones son resinas epoxi curables y generalmente se incluyen agentes de curado y aceleradores de agentes de curado en la resina para acortar el tiempo de ciclo de curado. Las resinas epoxi son resinas muy adecuadas, aunque pueden ser quebradizas después del curado, provocando que el laminado final se agriete o se fracture tras un impacto y, por lo tanto, es una práctica común incluir materiales endurecedores tales como termoplásticos o cauchos en la resina epoxi.

Los ciclos de curado empleados para curar preimpregnados y apilamientos de preimpregnados consisten en un equilibrio de temperatura y tiempo teniendo en cuenta la reactividad de la resina y la cantidad de resina y de fibra empleada. Desde un punto de vista económico, es deseable que el tiempo de ciclo sea lo más corto posible y, por lo tanto, generalmente se incluyen agentes de curado y aceleradores en la resina epoxi. Aunque se requiere calor para iniciar el curado de la resina, la reacción de curado en sí puede ser muy exotérmica y esto debe tenerse en cuenta en el ciclo de tiempo/temperatura de curado, en particular para el curado de apilamientos grandes y gruesos de preimpregnados, como es cada vez más el caso de la producción de laminados para aplicaciones industriales en la que se emplean grandes cantidades de resina epoxi y se pueden generar altas temperaturas dentro del apilamiento debido a la reacción exotérmica de curado de la resina. Se deben evitar temperaturas excesivas ya que pueden dañar el refuerzo del molde o provocar algún tipo de descomposición de la resina. Las temperaturas excesivas también pueden provocar la pérdida de control sobre el curado de la resina, conduciendo a un curado no controlado.

La generación de temperaturas excesivas puede ser un problema importante cuando se van a curar secciones gruesas que comprenden muchas capas de preimpregnado, ya que es cada vez más frecuente en la producción de laminados reforzados con fibra para uso industrial pesado, tal como en la producción de estructuras de turbinas eólicas, en particular de largueros de turbinas eólicas y conchas a partir de las cuales se ensamblan los álabes. Para compensar el calor generado durante el curado, ha sido necesario emplear un tiempo de reposo durante el ciclo de curado en el que el moldeo se mantiene a una temperatura constante durante un período de tiempo para controlar la temperatura del moldeo y se enfría para evitar el sobrecalentamiento. Esto aumenta el tiempo de ciclo a tiempos de ciclo indeseablemente largos de varias horas, en algunos casos más de ocho horas.

Por ejemplo, un apilamiento grueso de preimpregnados basados en epoxi, tal como de 60 o más capas, puede requerir temperaturas de curado superiores a 100 ºC durante varias horas. No obstante, el curado puede tener una

entalpía de reacción de 150 julios por gramo de resina epoxi o más y esta entalpía de reacción conlleva la necesidad de un tiempo de reposo durante el ciclo de curado por debajo de 100 ºC para evitar el sobrecalentamiento y la descomposición de la resina. Además, después del tiempo de reposo, es necesario calentar el apilamiento por encima de 100 ºC (por ejemplo, por encima de 125 ºC) para completar el curado de la resina. Esto conduce a ciclos de curado indeseablemente largos y poco económicos. Además, las altas temperaturas generadas pueden causar daños a los materiales del molde o la bolsa o requerir el uso de materiales especiales y costosos para los moldes o las bolsas.

Además de estos problemas, existe el deseo de producir estructuras laminares a partir de preimpregnados en las que la resina curada tenga temperaturas de transición vítrea (Tg) altas, tales como superiores a 80 ºC, para ampliar la utilidad de las estructuras mejorando su resistencia a la exposición a altas temperaturas y/o alta humedad durante períodos de tiempo prolongados que pueden causar una disminución no deseada de la Tg. Para estructuras de energía eólica se prefiere una Tg superior a 90 ºC. Se puede lograr un aumento en la Tg utilizando una resina más reactiva. Sin embargo, cuanto mayor es la reactividad de la resina, mayor es el calor liberado durante el curado de la resina en presencia de endurecedores y aceleradores, lo que aumenta los problemas concomitantes tal como se ha descrito anteriormente.

La publicación PCT WO2011/073111 se refiere a la provisión de un preimpregnado que, entre otras cosas, se puede curar rápidamente sin un evento exotérmico dañino. La solución proporcionada por el documento WO2011/073111 consiste en emplear una resina que contiene un monómero insaturado capaz de experimentar polimerización por radicales libres y también una funcionalidad curable tal como grupos epoxi. La química es compleja y cara y además requiere la presencia de iniciadores de peróxido en el sistema de resina para polimerizar los monómeros insaturados durante el curado de la resina.

La presente invención tiene como objetivo superar los problemas mencionados anteriormente y/o proporcionar mejoras en general.

Según la invención, se proporciona un preimpregnado, un apilamiento, un uso, un proceso y una matriz de resina tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

La reactividad de una resina epoxi viene indicada por su peso equivalente epoxi (EEW); cuanto menor es el EEW, mayor es la reactividad. El peso equivalente epoxi se puede calcular de la forma siguiente: (peso molecular de resina epoxi)/(número de grupos epoxi por molécula). Otra forma consiste en calcular con el número de epoxi que se puede definir de la forma siguiente: número de epoxi = 100/peso equivalente epoxi. Para calcular los grupos epoxi por molécula: (número de epoxi x peso molecular)/100. Para calcular el peso molecular: (100 x grupos epoxi por molécula)/número de epoxi. Para calcular el peso molecular: peso equivalente epoxi x grupos epoxi por molécula. La presente invención tiene como objetivo, en particular, proporcionar un preimpregnado que pueda basarse en una resina epoxi reactiva que pueda curarse a una temperatura inferior con un tiempo de ciclo de moldeo aceptable.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un preimpregnado que comprende una mezcla de un refuerzo fibroso y una resina epoxi que contiene del 20% al 85% en peso de una resina epoxi con un EEW de 150 a 1500, en el que dicha resina puede curarse por medio de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC.

En una forma de realización de la presente invención, por lo tanto, se proporciona un preimpregnado que comprende una mezcla de un refuerzo fibroso y una resina epoxi que contiene del 20% al 85% en peso de una resina epoxi con un EEW de 150 a 1500, en el que dicha resina puede curarse por medio de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC, en el que la resina contiene del 0,5 al 5% en peso de un agente de curado de urea, y la resina se cura en ausencia de un endurecedor a base de dicianodiamida.

Hemos descubierto que el preimpregnado y su matriz de resina epoxi presentan un tiempo de curado reducido, a la vez que proporcionan un buen rendimiento mecánico, una T_g (temperatura de transición vítrea) deseable y buen rendimiento mecánico en combinación con el refuerzo fibroso del preimpregnado.

La invención proporciona además un apilamiento de preimpregnados que contiene una resina epoxi con un EEW de 150 a 1500, preferentemente de 200 a 500, en el que la resina puede curarse por medio de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC y contiene 40 o más capas de preimpregnados, generalmente 60 o más capas, presentando el apilamiento un espesor de al menos 35 mm.

La invención proporciona además un preimpregnado y apilamientos de preimpregnados de este tipo que pueden curarse en menos de diez horas, en particular en menos de ocho horas. En una forma de realización preferida, el curado de la resina presenta una entalpía dinámica de 150 julios por gramo de resina epoxi o inferior.

Hemos encontrado que dichos preimpregnados y apilamientos de preimpregnados deseados pueden obtenerse utilizando resinas epoxi disponibles convencionalmente si la resina epoxi se cura en ausencia de un endurecedor tradicional tal como dicianodiamida y, en particular, hemos encontrado que estos preimpregnados deseados pueden obtenerse mediante el uso de un agente de curado a base de urea en ausencia de un endurecedor tal como

dicianodiamida. La cantidad relativa del agente de curado y la resina epoxi que deberá utilizarse dependerá de la reactividad de la resina y la naturaleza y la cantidad del refuerzo de fibra en el preimpregnado. Generalmente, se utiliza del 0,5 al 10% en peso del agente de curado a base de urea con respecto al peso de resina epoxi.

Los preimpregnados de la presente invención se utilizan generalmente en una ubicación diferente a la de su fabricación y, por lo tanto, requieren manejabilidad. Por lo tanto, se prefiere que estén secos o tan secos como sea posible y presenten una baja adherencia superficial. Por lo tanto, se prefiere utilizar resinas de alta viscosidad. Esto también tiene el beneficio de que la impregnación de la capa fibrosa es lenta, lo que permite que escape el aire y se minimice la formación de huecos.

Para producir laminados finales con propiedades mecánicas sustancialmente uniformes, es importante que las fibras estructurales y la resina epoxi se mezclen proporcionando un preimpregnado sustancialmente homogéneo. Esto requiere una distribución uniforme de las fibras estructurales dentro del preimpregnado para proporcionar una matriz sustancialmente continua de la resina que rodea las fibras. Por lo tanto, es importante minimizar la encapsulación de burbujas de aire dentro de la resina durante su aplicación a las fibras. Por lo tanto, se prefiere utilizar resinas con una viscosidad elevada. Los preimpregnados deberán contener un bajo nivel de huecos en general y, por lo tanto, se prefiere que cada preimpregnado y el apilamiento de preimpregnados tenga un valor de captación de agua inferior al 25%, de forma más preferida inferior al 15%, de forma más preferida inferior al 9%, de la forma más preferida inferior al 3%. El ensayo de captación de agua determina el grado de impermeabilización o impregnación de los preimpregnados. Para este propósito, inicialmente se pesa un espécimen de material preimpregnado y se sujeta entre dos placas de tal forma que sobresalga una tira de espécimen de 5 mm de ancho. Esta disposición se suspende en la dirección de las fibras en un baño de agua durante 5 minutos a temperatura ambiente (21 ºC). Después de retirar las placas, se pesa de nuevo el espécimen. La diferencia de peso se utiliza como un valor medido para el grado de impregnación. Cuanto menor sea la cantidad de agua captada, mayor será el grado de impermeabilización o impregnación.

Los preimpregnados de la presente invención se prevén para su disposición sobre otros materiales compuestos (por ejemplo, otros preimpregnados según la invención u otros preimpregnados) para producir un apilamiento de preimpregnados que puede curarse para producir un laminado reforzado con fibra.

El preimpregnado se produce típicamente en forma de un rollo de preimpregnado y, en vista de la naturaleza pegajosa de dichos materiales, generalmente se proporciona una hoja de soporte para permitir que el rollo se despliegue en el punto de utilización. Por lo tanto, preferentemente el preimpregnado según la invención comprende una lámina de soporte en una cara externa.

La resina epoxi presenta una alta reactividad tal como se indica por medio de un EEW en el intervalo de 150 a 1500, preferentemente una alta reactividad tal como un EEW en el intervalo de 200 a 500 y la composición de resina comprende la resina y un acelerador o agente de curado. Las resinas epoxi adecuadas pueden comprender mezclas de dos o más resinas epoxi seleccionadas de entre resinas epoxi monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales.

Las resinas epoxi difuncionales adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, las basadas en: diglicidiléter de bisfenol F, diglicidiléter de bisfenol A (opcionalmente bromado), epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidiléteres de aductos de fenol-aldelhído, glicidiléteres de dioles alifáticos , diglicidiléter, dietilenglicol-diglicidiléter, resinas epoxi aromáticas, poliglicidiléteres alifáticos, olefinas epoxidizadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidil-imidinas y -amidas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxi fluoradas, ésteres de glicidilo o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxi difuncionales pueden seleccionarse de entre diglicidiléter de bisfenol F, diglicidiléter de bisfenol A, diglicidil-dihidroxinaftaleno, o cualquier combinación de los mismos.

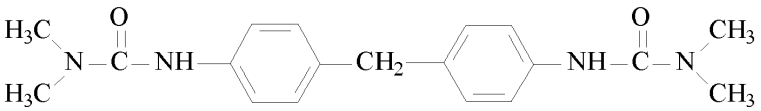
Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas pueden incluir, a modo de ejemplo, las basadas en epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidiléteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidiléteres alifáticos, triglicidiléteres dialifáticos, poliglicidilaminas alifáticas, glicidil-imidinas y -amidas heterocíclicas, glicidiléteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de los mismos. Están disponibles resinas epoxi trifuncionales adecuadas de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con las denominaciones comerciales MY0500 y MY0510 (triglicidil-para-aminofenol) y MY0600 y MY0610 (triglicidil-meta-aminofenol). El triglicidil-meta-aminofenol también está disponible de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con la denominación comercial ELM-120.

Las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical Company con la denominación Tetrad-X, y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals), y N,N,N',N'-tetraglicidilmetilendianilina (por ejemplo, MY0720 y MY0721 de Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN438 (de Dow Chemicals, Midland, MI) DEN439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials).

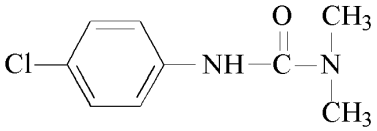
La composición de resina epoxi también comprende uno o más agentes de curado a base de urea y se prefiere utilizar del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso de la resina epoxi de un agente de curado, de forma más preferida del 1 al 8% en peso, de forma más preferida del 2 al 8% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 5% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 4% en peso, ambos inclusive, o de la forma más preferida del 1,3 al 4% en peso, ambos inclusive.

El agente de curado de urea puede comprender un agente de curado de bis-urea, tal como 2,4 tolueno-bis-dimetil-urea o 2,6-tolueno-bis-dimetil-urea y/o combinaciones de los agentes de curado mencionados anteriormente. Los agentes de curado a base de urea también pueden denominarse "uronas".

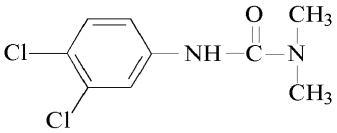
Otros agentes de curado a base de urea adecuados pueden comprender:



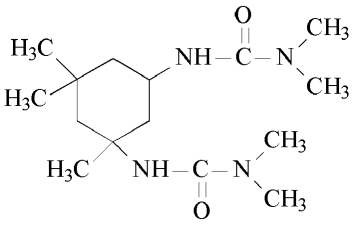
4,4-metilen-difenilen-bis(N,N-dimetilurea)



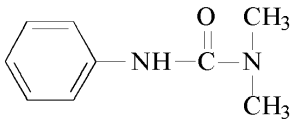
1,1-dimetil-3-(4-clorofenil)urea



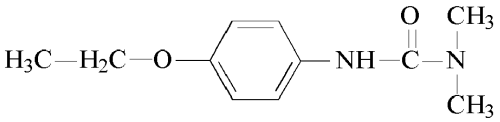
1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea



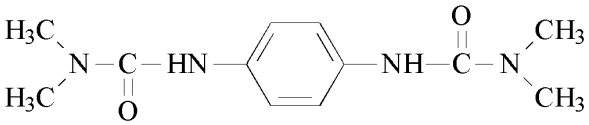
isoforona-bis-dimetilurea



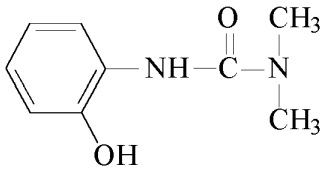
1,1-dimetil-3-fenilurea



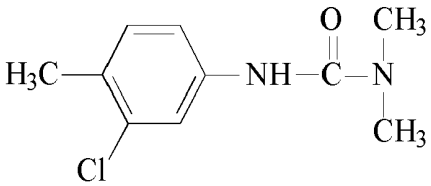
1,1-dimetil-3-(4-etoxifenil)urea



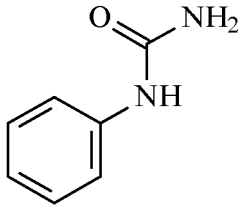
1,1-(4-fenilen)-bis (3,3-dimetil)urea



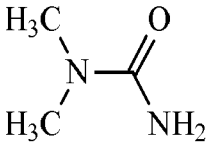
1,1-dimetil-3-(2-hidroxifenil)urea



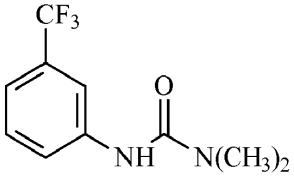
1,1-dimetil-3-(3-cloro-4-metilfenil)urea



N-fenilurea



N,N-dimetilurea



fluometurón

Materiales a base de urea preferidos son la gama de materiales disponibles con la denominación comercial DYHARD®, la marca registrada de Alzchem, derivados de urea, que incluyen bis-ureas tales como UR500 y UR505.

Las fibras estructurales empleadas en los preimpregnados o apilamientos de preimpregnados de la presente invención pueden ser estopas o telas y pueden encontrarse en forma aleatoria, tricotada, no tejida, multiaxial o cualquier otro patrón adecuado. Para aplicaciones estructurales, generalmente se prefiere que las fibras sean de orientación unidireccional. Cuando se utilizan capas de fibras unidireccionales, la orientación de la fibra puede variar a lo largo del apilamiento de preimpregnados. Sin embargo, esta es solo una de muchas orientaciones posibles para apilamientos de capas de fibras unidireccionales. Por ejemplo, las fibras unidireccionales de capas adyacentes pueden disponerse de forma ortogonal entre sí en una denominada disposición 0/90, que indica los ángulos entre capas de fibra adyacentes. Otras disposiciones, tales como 0/+45/-45/90, por supuesto, son posibles, entre muchos otras disposiciones.

Las fibras estructurales pueden comprender fibras partidas (es decir, rotas por estiramiento), selectivamente discontinuas o continuas. Las fibras estructurales pueden estar fabricadas de una amplia diversidad de materiales, tales como carbono, grafito, vidrio, polímeros metalizados, aramida y mezclas de los mismos. Las fibras de vidrio y de carbono son fibras de carbono preferidas, siendo preferidas para conchas de turbinas eólicas de longitud superior a 40 metros, tales como de 50 a 60 metros. Las fibras estructurales pueden ser estopas individuales formadas por una pluralidad de fibras individuales y pueden ser telas tejidas o no tejidas. Las fibras pueden ser unidireccionales,

bidireccionales o multidireccionales según las propiedades requeridas en el laminado final. Generalmente, las fibras tendrán una sección transversal circular o casi circular con un diámetro en el intervalo de 3 a 20 µm, preferentemente de 5 a 12 µm. Se pueden utilizar diferentes fibras en diferentes preimpregnados utilizados para producir un laminado curado.

Las capas ejemplares de fibras estructurales unidireccionales están fabricadas de fibras de carbono HexTow®, que están disponibles en Hexcel Corporation. Las fibras de carbono HexTow® adecuadas para su uso en la fabricación de capas de fibras unidireccionales incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles como fibras que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y un peso de 0,223 g/m y 0,446 g/m, respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles como fibras que contienen 12.000 filamentos y pesan de 0,446 g/m a 0,324 g/m; y fibras de carbono AS7, que están disponibles en fibras que contienen 12.000 filamentos y pesan 0,800 g/m.

Las fibras estructurales de los preimpregnados se impregnarán sustancialmente con la resina epoxi y se prefieren los preimpregnados con un contenido de resina del 20 al 85% en peso del peso total del preimpregnado. Los preimpregnados de la presente invención están compuestos predominantemente por resina y fibras estructurales.

Los apilamientos de preimpregnados de la presente invención pueden contener más de 40 capas, generalmente más de 60 capas y, a veces, más de 80 capas. Generalmente, el apilamiento tendrá un espesor de 35 a 100 mm.

Las resinas epoxi pueden volverse quebradizas al curarse y pueden incluirse materiales endurecedores con la resina para impartir durabilidad, aunque estos pueden tener como consecuencia un aumento no deseado de la viscosidad de la resina. El material de endurecimiento puede suministrarse como una capa separada tal como un velo.

Cuando el material endurecedor adicional es un polímero, deberá ser insoluble en la resina epoxi de la matriz a temperatura ambiente y a las temperaturas elevadas a las que se cura la resina. Dependiendo del punto de fusión del polímero termoplástico, puede fundirse o ablandarse en diversos grados durante el curado de la resina a temperaturas elevadas y volver a solidificarse a medida que se enfría el laminado curado. Los termoplásticos adecuados no deberían disolverse en la resina, e incluyen termoplásticos tales como poliamidas (PAS), polietersulfona (PES) y polieterimida (PEI). Se prefieren poliamidas tales como nailon 6 (PA6), nailon 11 (PA11) o nailon 12 (PA12), y/o mezclas de los mismos.

En una forma de realización de la invención, se proporciona un preimpregnado que comprende un sistema de resina que comprende una resina epoxi que contiene del 20% al 85% en peso de un epoxi con un EEW de 150 a 1500, y del 0,5 al 10% en peso de un agente de curado a base de urea, comprendiendo el sistema de resina una temperatura de inicio en el intervalo de 115 a 125 ºC, y/o una temperatura máxima en el intervalo de 140 a 150 ºC, y/o una entalpía en el intervalo de 80 a 120 J/g (T_{inicio}, $T_{máxima}$, entalpía medidas por DSC (= calorimetría de barrido diferencial) según la norma ISO 11357, a lo largo de temperaturas de -40 a 270 ºC a 10 ºC/min). T_{inicio} se define como la temperatura de inicio a la que se produce el curado de la resina durante el barrido DSC, mientras que $T_{máxima}$ se define como la temperatura máxima durante el curado de la resina durante el barrido. El sistema de resina es particularmente adecuado para aplicaciones de preimpregnación en las que la temperatura de curado deseada es inferior a 100 ºC. El sistema de resina puede procesarse para curarlo en un amplio intervalo de temperaturas de procesamiento, que varían de 75 ºC a 120 ºC. Debido a sus bajas propiedades exotérmicas, puede utilizarse M79 para componentes industriales grandes, siendo adecuado para el curado de secciones delgadas y gruesas. Demuestra un buen rendimiento mecánico estático y dinámico después de temperaturas de curado < 100 ºC.

Tal como se ha explicado, el sistema de resina se puede utilizar para preimpregnar materiales de refuerzo de fibra de carbono, vidrio o aramida y presenta una vida útil significativamente prolongada a temperatura ambiente (más de 6 semanas a 23 ºC). Otros beneficios del sistema de resina incluyen: excelente vida en adherencia, bajas propiedades exotérmicas, bien adaptado al procesamiento a baja presión, adecuado para un intervalo de presiones de procesamiento (0,3 a 5 bares) que permiten aplicaciones de curado en bolsa de vacío y autoclave, buena flexibilidad y manejabilidad del preimpregnado, adecuado para laminados finos y gruesos, acabado superficial de buena calidad, excelente rendimiento a la fatiga y resina translúcida después del curado.

Los preimpregnados de la presente invención se producen impregnando el material fibroso con la resina epoxi. Con el fin de aumentar la velocidad de impregnación, el proceso se lleva a cabo preferentemente a una temperatura elevada para que la viscosidad de la resina se reduzca. Sin embargo, no debe estar demasiado caliente durante un periodo de tiempo suficiente para que se produzca un curado prematuro de la resina. Por lo tanto, el proceso de impregnación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de 40 ºC a 80 ºC.

La composición de resina puede extenderse sobre la superficie externa de un rodillo y aplicarse sobre un papel u otro material de soporte para producir una capa de resina curable. La composición de resina puede ponerse en contacto después con la capa fibrosa para impregnación quizás mediante el paso a través de rodillos. La resina puede estar presente en una o dos láminas de material de soporte, que se ponen en contacto con la capa fibrosa estructural y se hacen pasar a través de rodillos de consolidación calentados para producir la impregnación. Alternativamente, la resina se puede mantener en forma líquida en un baño de resina, ya sea una resina que es líquida a temperatura ambiente o que está fundida si es una resina que es sólida o semisólida a temperatura

ambiente. La resina líquida se puede aplicar después a un soporte empleando una rasqueta para producir una película de resina sobre una capa de liberación tal como papel o una película de polietileno. La capa fibrosa estructural se puede disponer después en la resina y, opcionalmente, se puede proporcionar una segunda capa de resina sobre la parte superior de la capa fibrosa.

Se puede aplicar una lámina de soporte antes o después de la impregnación de la resina. No obstante, normalmente se aplica antes o durante la impregnación, ya que puede proporcionar una superficie no adherente sobre la cual aplicar la presión requerida para hacer que la resina impregne la capa fibrosa.

Una vez preparado, el preimpregnado puede enrollarse, de forma que pueda almacenarse durante un período de tiempo. Después puede desenrollarse y cortarse tal como se desee y, opcionalmente, disponerlo sobre otros preimpregnados para formar un apilamiento de preimpregnados en un molde o en una bolsa de vacío que posteriormente se dispone en un molde.

Una vez que se crea en el molde el preimpregnado o el apilamiento de preimpregnados, este puede curarse mediante exposición a una temperatura elevada aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC, y opcionalmente a una presión elevada, para producir un laminado curado.

La exotermia debida al curado del apilamiento de preimpregnados puede llevar las temperaturas dentro del apilamiento a más de 110 ºC, sin embargo, hemos encontrado que si la temperatura aplicada externamente se encuentra dentro del intervalo de 70 ºC a 110 ºC, el curado de un preimpregnado o un apilamiento de preimpregnados a base de una resina epoxi con un EEW de 150 a 1500, particularmente con un EEW de 200 a 500 y en ausencia de un endurecedor de curado se puede realizar en no más de 4 a 8 horas con una temperatura aplicada externamente de 80 ºC sin descomposición sustancial de la resina. También hemos descubierto que esto permite obtener estructuras en las que la resina tiene una Tg superior a 80 ºC, generalmente en el intervalo de 80 ºC a 110 ºC, de forma más general de 80 ºC a 100 ºC dentro de un periodo de tiempo de curado aceptable.

Por lo tanto, en otro aspecto, la invención se refiere a un proceso de curado de la resina epoxi dentro de un preimpregnado o apilado de preimpregnados tal como se describe en el presente documento, implicando el proceso exponer el preimpregnado o apilamiento de preimpregnados a una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC durante un periodo de tiempo suficiente para inducir el curado de la composición de resina epoxi. El proceso se puede realizar en una bolsa de vacío que se puede disponer en un molde o directamente en un molde y se lleva a cabo preferentemente a una presión de menos de 3,0 bares absolutos.

El proceso de curado puede llevarse a cabo a una presión inferior a 2,0 bar absolutos. En una forma de realización particularmente preferida, la presión es inferior a la presión atmosférica. El proceso de curado puede llevarse a cabo empleando una o más temperaturas aplicadas externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC, durante un periodo de tiempo suficiente para curar la composición de resina epoxi hasta el grado deseado. En particular, se prefiere que el ciclo de curado tenga una duración de menos de tres horas.

El curado a una presión cercana a la presión atmosférica se puede lograr mediante la denominada técnica de bolsa de vacío. Esto implica disponer el preimpregnado o el apilamiento de preimpregnados en una bolsa hermética al aire y crear un vacío en el interior de la bolsa, la bolsa se puede disponer en un molde antes o después de crear el vacío y la resina, a continuación, se cura con calor aplicado externamente para producir el laminado moldeado. El uso de la bolsa de vacío tiene el efecto de que el apilamiento de preimpregnados experimenta una presión de consolidación de hasta la presión atmosférica, dependiendo del grado de vacío aplicado.

Tras el curado, el preimpregnado o el apilamiento de preimpregnados se convierte en un laminado compuesto, adecuado para su uso en una aplicación estructural, tal como, por ejemplo, un automóvil, un vehículo marino o una estructura aeroespacial o una estructura de turbina eólica, tal como una concha para un álabe o un larguero. Dichos laminados compuestos pueden comprender fibras estructurales a un nivel del 80% al 15% en volumen, preferentemente del 58% al 65% en volumen.

La invención tiene aplicabilidad en la producción de una amplia diversidad de materiales. Un uso particular se produce en la producción de álabes de turbinas eólicas. Los álabes de turbinas eólicas típicas comprenden dos conchas largas que se unen entre sí para formar la superficie exterior del álabe y un larguero de soporte dentro del álabe que se extiende al menos parcialmente a lo largo de la longitud del álabe. Las conchas y el larguero pueden producirse curando los preimpregnados o apilamientos de preimpregnados de la presente invención.

La longitud y la forma de las conchas varían, pero la tendencia es utilizar álabes más largos (que requieren conchas más largas) que a su vez pueden requerir conchas más gruesas y una secuencia especial de preimpregnados dentro del apilamiento que va a curarse. Esto impone requisitos especiales sobre los materiales a partir de los cuales se preparan. Se prefieren los preimpregnados a base de fibra de carbono para álabes de 30 metros de longitud o más, particularmente aquellas de 40 metros de longitud o más, tales como de 45 a 65 metros. La longitud y la forma de las conchas también pueden precisar al uso de diferentes preimpregnados dentro del apilamiento a partir del que se producen las conchas y también pueden precisar al uso de diferentes preimpregnados a lo largo de

la longitud de la concha. En vista de su tamaño y su complejidad, el proceso preferido para la fabricación de componentes de energía eólica, tales como conchas y largueros, es proporcionar los preimpregnados apropiados dentro de una bolsa de vacío, que se dispone en un molde y se calienta a la temperatura de curado. La bolsa se puede evacuar antes o después de disponerla dentro del molde.

Se apreciará que el tamaño, la forma y la complejidad de estas estructuras de turbinas eólicas que requieren grandes volúmenes de preimpregnados pueden producir un calor considerable debido a la exotermia generada por el curado. Las oportunidades para reducir esta exotermia presentada por la presente invención son, por lo tanto, particularmente valiosas en la producción de dichas estructuras de turbinas eólicas.

Además, para soportar las condiciones a las que se someten las estructuras de turbina eólica durante el uso, es deseable que los preimpregnados curados a partir de los cuales se fabrican las conchas y los largueros tengan una Tg alta y preferentemente una Tg superior a 90 ºC. Además, la presente invención permite que esto se logre empleando resina epoxi reactiva, tal como aquellas que tienen un peso equivalente epoxi de 200 a 500 sin requerir tiempos de curado excesivamente largos.

La presente invención se ilustra, pero no se limita en modo alguno, mediante referencia a los ejemplos siguientes y a la figura adjunta en la que

la figura 1 muestra un diagrama de la viscosidad compleja para una matriz de resina según una forma de realización de la invención; y

la figura 2 muestra un diagrama de la temperatura dentro de un apilamiento de preimpregnados de 60 capas de preimpregnados que contiene diferentes matrices de resina A a F y M según los ejemplos.

La primera serie de experimentos empleó mezclas de resinas epoxi líquidas y semisólidas desprovistas de dicianodiamida (DDM) mezcladas con diferentes cantidades del agente de curado a base de urea latente UR 500 (3,3[1]-(4-metil-1,3-fenileno)bis(1,1-dimetilurea)) y se comparó con un sistema similar que contenía además el endurecedor latente dicianodiamida. Se midieron las entalpías dinámicas de las formulaciones, al igual que la Tg de la resina después del curado, con una temperatura aplicada externamente de 80 ºC durante 360 minutos. Las propiedades de tracción se midieron según la norma ISO 427. También se midió el tiempo hasta la temperatura máxima. Los resultados fueron los siguientes.

Las diversas mezclas de sistemas de resina A, B, C, E, F se preparan mezclando una resina de bisfenol-A-epoxi semisólida (la misma resina para todas las mezclas A, B, C, D, E y F) con un acelerador UR500 a temperatura ambiente (21 ºC) en las proporciones que se exponen en la tabla siguiente. La mezcla de resina tiene un peso equivalente epoxi (EEW) en el intervalo de 180 a 340. La mezcla de sistema de resina D, que es un ejemplo comparativo, comprende el 95,6% en peso (% en peso) de resina de bisfenol-A-epoxi semisólida, el 1,3 % en peso (% en peso) del acelerador UR500 y el 3,1% en peso (% en peso) de un endurecedor de dicianodiamida (Dyhard 100).

Ejemplo 1

Sistema de resina	Resina de bisfenol-A-epoxi semisólida (% en peso)	UR DYHARD® 500 (% en peso)	Temperatura máxima ºC	Entalpías dinámicas julios/gramo (norma EN6041)	Tiempo hasta el máximo minutos	Tg después de 360 minutos de curado a 80 ºC
A	97	3	147	85	105	87
B	96,5	3,5	145	93	90	89
C	96	4	149	120	99	89
D	95,6	1,3	147	290	157	95**
E	99,6	0,4	140	4	ND	27***
F	94	6	150	230	85	94

** No completamente curado, N.D. = No detectable, *** No se observó curado

Tabla 1.

Se puede observar que los productos de los sistemas de la invención A, B y C presentan entalpías dinámicas más bajas y un tiempo más corto para alcanzar la temperatura máxima que el sistema D, que contiene dicianodiamida tradicional, lo que indica una capacidad para un curado más rápido y más controlable a una temperatura aplicada externamente de 80ºC que la que se puede lograr con el sistema que también contiene la dicianodiamida. La

entalpía dinámica se midió utilizando un calorímetro dinámico DSC-60/A y la medición se realizó según la norma EN6041. El sistema E, que contenía el 0,4% en peso de UR500, no pudo curarse a temperaturas de 80 ºC. El sistema F, que contenía el 6% en peso de UR500, se curó con una entalpía dinámica de 230 Jg^{-1} que es comparable a la entalpía dinámica del sistema D, el sistema que contiene dicianodiamida.

Ejemplo 2

Con las formulaciones empleadas en el ejemplo 1 se impregnaron fibras de vidrio triaxiales para producir preimpregnados que contenían el 40% en peso de resina para los sistemas A, B, C, E y F y el 43% de resina para el sistema D. Los niveles de impregnación para A, B, C, E, F y D se consideran comparables y la diferencia en la impregnación de resina entre las muestras no se considera significativa. El preimpregnado consiste en una tela triaxial de punto de cruz con un peso total de 1200 gsm (g/m^2) que contiene una capa de tela que comprende fibras de vidrio unidireccionales en dirección de 0º de un peso nominal de 567 g/m^2 que se está intercalado entre fibras unidireccionales de vidrio en direcciones de +45º y -45º con un peso por unidad de área de 301 g/m^2.

Se preparan las disposiciones de 60 hojas de preimpregnados. Un termopar calibrado se encuentra en el centro de la disposición para medir la temperatura. Cada una de las hojas se cura a una temperatura isotérmica de 80 ºC durante 500 minutos que se aplica al apilamiento externamente.

La figura 2 muestra los perfiles de temperatura dentro del apilamiento de la disposición para cada una de las disposiciones en combinación con la temperatura del horno marcada como "temperatura del horno", que muestra una velocidad de calentamiento inicial de 1 ºC/minuto, seguido de un curado a 80 ºC. Las disposiciones se marcan de A a F para que correspondan con las matrices de resina A a F tal como se definen en el ejemplo 1.

También se midió el tiempo hasta la temperatura máxima. Los resultados fueron los siguientes:

Sistema de resina	Temperatura máxima en el apilamiento ºC	Tiempo hasta la temperatura máxima minutos
A	120	240-270
B	120	240-270
C	120	240-270
D	140	360
E	82	N.D.*
F	140	211

N.D. = No detectable, * La formulación no se curó.

Tabla 2.

Estos resultados indicados en la tabla 2 muestran que los sistemas A, B y C de la invención pueden curarse más rápidamente y más completamente a temperaturas aplicadas externamente inferiores a 100 ºC en comparación con el preimpregnado convencional (sistema D) que requirió más tiempo y generó más calor. El sistema E no logró curarse con una temperatura aplicada externamente de 80 ºC. El sistema F alcanzó una temperatura máxima de 140 ºC, esto combinado con un curado tuvo como consecuencia la descomposición parcial de la matriz dentro del apilamiento.

Los ensayos mecánicos de placas (según la norma EN2561) basados en las estructuras laminares producidas tal como se ha mostrado anteriormente mostraron los resultados siguientes según se expone en la tabla 3:

Sistema de resina	Resistencia a la tracción MPa	Módulo de tracción (GPa)
A	79	3.35
B	76	3.44
C	80	3.46
D	76	3.14
E	N/A.	N/A.
F	N/A.	N/A.

Tabla 3.

A, B, C, E y F se curaron con una temperatura aplicada externamente de 80 ºC durante 6 horas, D se curó con una temperatura aplicada externamente de 120 ºC durante 1 hora. Los resultados muestran que se logran propiedades mecánicas comparables para los dos sistemas, permitiendo la invención el uso de una temperatura más baja aplicada externamente. No se pudieron realizar ensayos mecánicas en el sistema de resina E ya que el sistema no se curó después de un ciclo de curado de 80 ºC aplicado externamente durante 6 horas. Tal como se ha mencionado anteriormente, el apilamiento que contiene el sistema de resina F mostró una descomposición parcial de la matriz que fue obvia después de la inspección visual. Dicha descomposición puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas y puede hacer que un apilamiento no sea apto para su uso, por lo que no fue necesario realizar ensayos mecánicas en el apilamiento que contiene el sistema de resina F.

Ejemplo 3

Se prepararon tres productos que representaban preimpregnados típicos utilizados para la fabricación de álabes de rotor para turbinas eólicas que emplean sistemas de resina. Los preimpregnados se prepararon a partir de matrices de resina A y C del ejemplo 1 junto con tres materiales de refuerzo fibrosos diferentes.

Los preimpregnados fueron los siguientes (ILSS = resistencia al cizallamiento interlaminar, propiedades de tracción medidas según la norma EN 2563; propiedades de flexión medidas según la norma EN 2744).

Preimpregnado	Sistema de resina	% en peso de resina	Material de refuerzo de vidrio	Número de capas
1	A	50%	biaxial	4 (Tracción) 2 (ILSS de flexión)
2	A	38%	triaxial	2 (Tracción) 4 (ILSS de flexión)
3	A	32%	cosido uniaxial	1 (Tracción) 4 (ILSS de flexión)
4	C	50%	biaxial	4 (Tracción) 7 (ILSS de flexión)
5	C	38%	triaxial	2 (Tracción) 4 (ILSS de flexión)
6	C	32%	cosido uniaxial	1 (Tracción) 4 (ILSS de flexión)

Tabla 4.

Todas las muestras se curaron en una bolsa de vacío colocada en un molde que se calentó con una temperatura aplicada externamente de 80 ºC durante 6 horas.

Se analizó el rendimiento mecánico de los tres materiales y se comparó con los mismos datos de rendimiento del sistema D curado con una temperatura aplicada externamente de 100-120 ºC.

Los resultados se corrigieron al 50% en volumen de fibra a excepción de ILSS y fueron los siguientes:

Sistema	1	4	D
Tracción (EN2563)			Valores promedio +/- 15%
Resistencia a la tracción (MPa)	113,00	141,50	120,00
Módulo E norm, (GPa)	11,03	12,64	11,00
Alargamiento a Fmáx (%)	10,60	9,20	11,30
Flexión (EN2744)			
Resistencia a la flexión (MPa)	301,10	311,87	230,00
Módulo E norm. (GPa)	11,62	12,33	12,00
Desviación a Fmáx (%)	6,00	6,00	N/A

Tabla 5.

Sistema	**2**		**5**		**D**	
	0°	**45°**	**0°**	**45°**	**0°**	**45°**
Tracción (EN2563)					Valores promedio +/- 15%	Valores promedio +/- 15
Resistencia a la tracción (MPa)	517,26	272,00	515,21	256,64	500,00	270,00
Módulo E norm. (GPa)	24,47	19,25	25,33	25,21	21,00	15,00
Alargamiento a Fmáx (%)	2,60	2,30	2,50	2,30	3,60	2,94
Flexión (EN2744)					Valores promedio +/- 15%	Valores promedio +/- 15
Resistencia a la flexión (MPa)	762,85	510,38	703,78	480,24	700,00	430,00
Módulo E norm. (GPa)	18,39	17,41	21,38	14,93	22,00	16,00
Desviación a Fmáx (%)	4,20	2,90	3,00	3,80	N/A	N/A
ILSS (EN2563)					Valores promedio +/- 15	Valores promedio +/- 15
ILSS (MPa)	44,10	46,50	51,00	40,10	49,00	39,00

Tabla 6.

Sistema	**3**	**6**	**D**
	0°	**0°**	**0°**
Tracción (EN2563)			Valores promedio +/- 15%
Resistencia a la tracción (MPa)	925,54	957,42	885,00
Módulo E norm. (GPa)	44,91	46,49	38,30
Alargamiento a Fmáx (%)	2,20	2,20	3,70
Flexión (EN2744)			
Resistencia a la flexión (MPa)	1016,79	995,56	975,00
Módulo E norm. (GPa)	26,03	25,96	31,00
Desviación a Fmáx (%)	3,00	3,00	N/A
ILSS (EN2563)			Valores promedio +/- 15
ILSS (MPa)	53,70	55,00	55,00

Tabla 7. En las Tablas 5, 6 y 7 Fmáx significa la fuerza máxima que se puede aplicar antes de la desintegración de la muestra.

Como se puede observar en las tablas, se encontró que el rendimiento mecánico de los sistemas 1 a 6 que se curaron con una temperatura aplicada externamente de 80 ºC era al menos tan bueno como el rendimiento del sistema D que se curó con una temperatura aplicada externamente de 100-120 ºC.

Ejemplo 4

El sistema de resina A del ejemplo 1 se curó a diferentes temperaturas. El tiempo hasta el 95% de conversión de la resina se midió por DSC (ISO 11357). Los resultados fueron los siguientes.

Temperatura	Tiempo de curado *	Tg curado
80 ºC	240 min	85-90 ºC
90 ºC	130 min.	100-110 ºC
100 ºC	75 min	100-110 ºC
110 ºC	60 min	100-110 ºC
120 ºC	55 min	100-110 ºC

* tiempo de conversión al 95%

En la figura 1, la viscosidad dinámica del sistema de resina A se muestra en el intervalo de temperatura de 40 a 130 ºC. La viscosidad mínima es de 1,6 Pa.s a una temperatura de 94 ºC.

Por lo tanto, se proporciona un preimpregnado, un sistema de resina, un laminado y un proceso tal como se describen en el presente documento. El proceso es particularmente adecuado para la producción de estructuras de turbinas eólicas que comprende proporcionar un preimpregnado o apilamiento de preimpregnados que comprende una mezcla de refuerzo fibroso y del 20% al 85% en peso de una resina epoxi con un EEW 150 a 1500 y que contiene del 0,5 al 10% en peso de un agente de curado a base de urea y está desprovista de dicianodiamida dentro de una bolsa de vacío, disponer la bolsa de vacío dentro de un molde y crear un vacío dentro de la bolsa antes o después de su colocación en el molde y curar la resina epoxi mediante la aplicación de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC durante un período de 4 a 8 horas. La resina es preferentemente una resina de alta viscosidad que tiene una viscosidad a temperatura ambiente (21 ºC) en exceso de 1800 mPa.s. El apilamiento de preimpregnados en el proceso mencionado comprendería en general al menos 20 capas. El apilamiento de preimpregnados tiene un espesor de 2 mm a 100 mm. El refuerzo fibroso es preferentemente una fibra de carbono. La estructura de la turbina eólica puede tener la forma de una concha para un álabe de la turbina eólica y tiene una longitud mayor de 40 metros o de 45 a 65 metros.

REIVINDICACIONES

1. Un preimpregnado que comprende una mezcla de un refuerzo fibroso y una resina epoxi que contiene del 20% al 85% en peso de una resina epoxi con un peso equivalente epoxi (EEW) de 150 a 1500, en el que dicha resina comprende del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso de la resina epoxi de un agente de curado a base de urea y está desprovista de dicianodiamida, en el que además dicha resina puede curarse por medio de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC y muestra una entalpía dinámica en el intervalo de 80 a 120 J/g medida por calorimetría de barrido diferencial según la norma ISO 11357 a lo largo de temperaturas de -40 a 270 ºC a 10 ºC/min.

2. Un apilamiento de preimpregnados que contiene una resina epoxi con un peso equivalente epoxi de 150 a 1500, en el que la resina comprende del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso de la resina epoxi de un agente de curado a base de urea y está desprovista de dicianodiamida, en el que además dicha resina puede curarse por medio de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC y muestra una entalpía dinámica en el intervalo de 80 a 120 J/g medida por calorimetría de barrido diferencial según la norma ISO 11357 a lo largo de temperaturas de -40 a 270 ºC a 10 ºC/min, conteniendo dicho apilamiento de preimpregnados al menos 2 o más capas de preimpregnados, generalmente 40, 60 o más capas.

3. Un preimpregnado o un apilamiento de preimpregnados según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina comprende del 0,5 al 5% en peso del agente de curado a base de urea.

4. Un preimpregnado y apilamientos de preimpregnados según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se pueden curar en menos de diez horas, en particular en menos de ocho horas.

5. El uso de un preimpregnado o un apilamiento de preimpregnados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para la producción de estructuras de turbinas eólicas.

6. Un proceso de curado de la resina epoxi dentro de un preimpregnado o un apilamiento de preimpregnados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, implicando el proceso exponer el preimpregnado o el apilamiento de preimpregnados a una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC durante un periodo de hasta 8 horas a una presión inferior a 3,0 bares absolutos

7. Un proceso según la reivindicación 8 en el que la resina epoxi tiene un EEW de 200 a 500.

8. Un proceso para la producción de estructuras de turbinas eólicas que comprende proporcionar dentro de una bolsa de vacío un preimpregnado o un apilamiento de preimpregnados que comprende una mezcla de refuerzo fibroso y del 20% al 85% en peso de una resina epoxi con un peso equivalente epoxi (EEW) de 150 a 1500, en el que dicha resina comprende del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso de la resina epoxi de un agente de curado a base de urea y está desprovista de dicianodiamida y muestra una entalpía dinámica en el intervalo de 80 a 120 J/g medida por calorimetría de barrido diferencial según la norma ISO 11357 a lo largo de temperaturas de -40 a 270 ºC a 10 ºC/min, disponer la bolsa de vacío dentro de un molde y crear un vacío dentro de la bolsa antes o después de disponerla en el molde, y curar la resina epoxi mediante la aplicación de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC durante un período de 4 a 8 horas.

9. Una matriz de resina que comprende una resina epoxi que contiene del 20% al 85% en peso de una resina epoxi con un peso equivalente epoxi de 150 a 1500, en la que dicha resina puede curarse por medio de una temperatura aplicada externamente en el intervalo de 70 ºC a 110 ºC, preferentemente de 70 ºC a 90 ºC, y muestra una entalpía dinámica en el intervalo de 80 a 120 J/g medida por calorimetría de barrido diferencial según la norma ISO 11357 a lo largo de temperaturas de -40 a 270 ºC a 10 ºC/min, en la que la resina contiene del 0,5 al 5% en peso de un agente de curado a base de urea, preferentemente un agente de curado de bis-urea, y está desprovista de dicianodiamida.

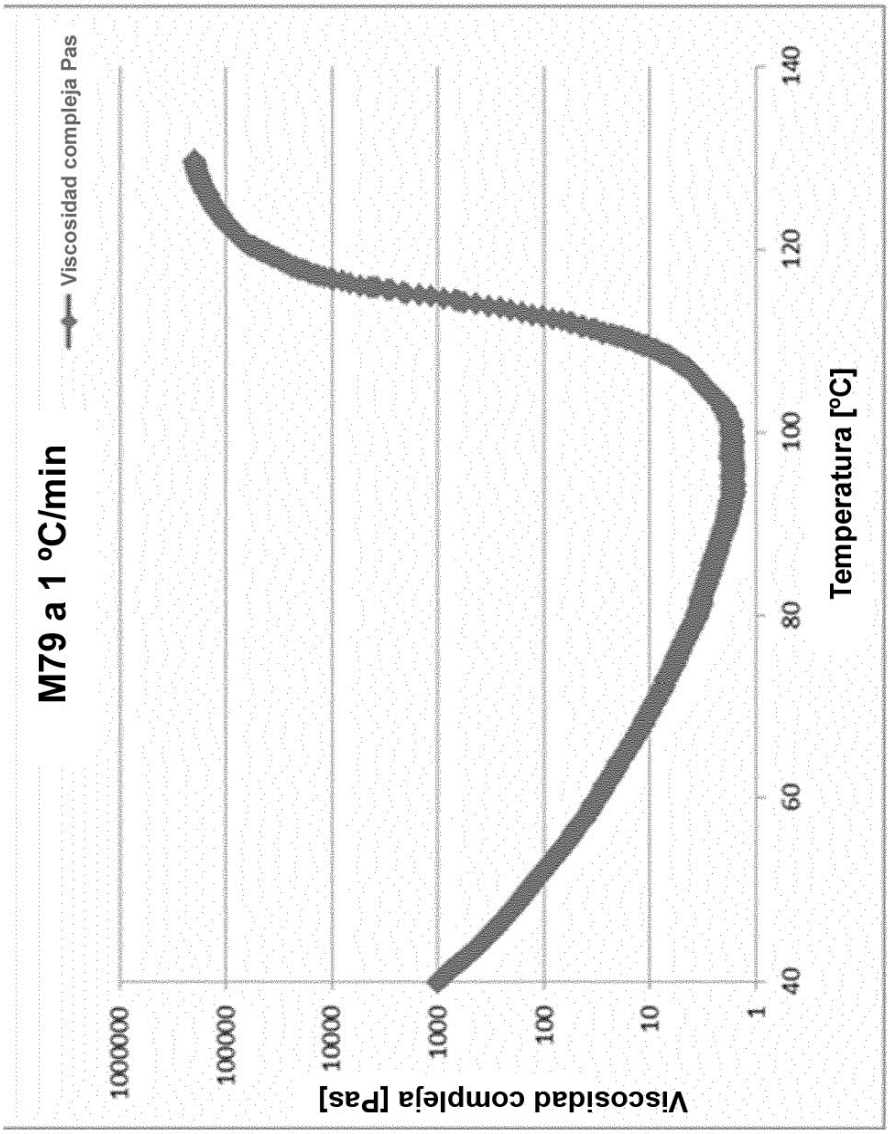

M79 a 1 ºC/min
Viscosidad compleja Pas
Viscosidad compleja [Pas]
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
40
60
80
100
120
140
Temperatura [ºC]

Figura 1

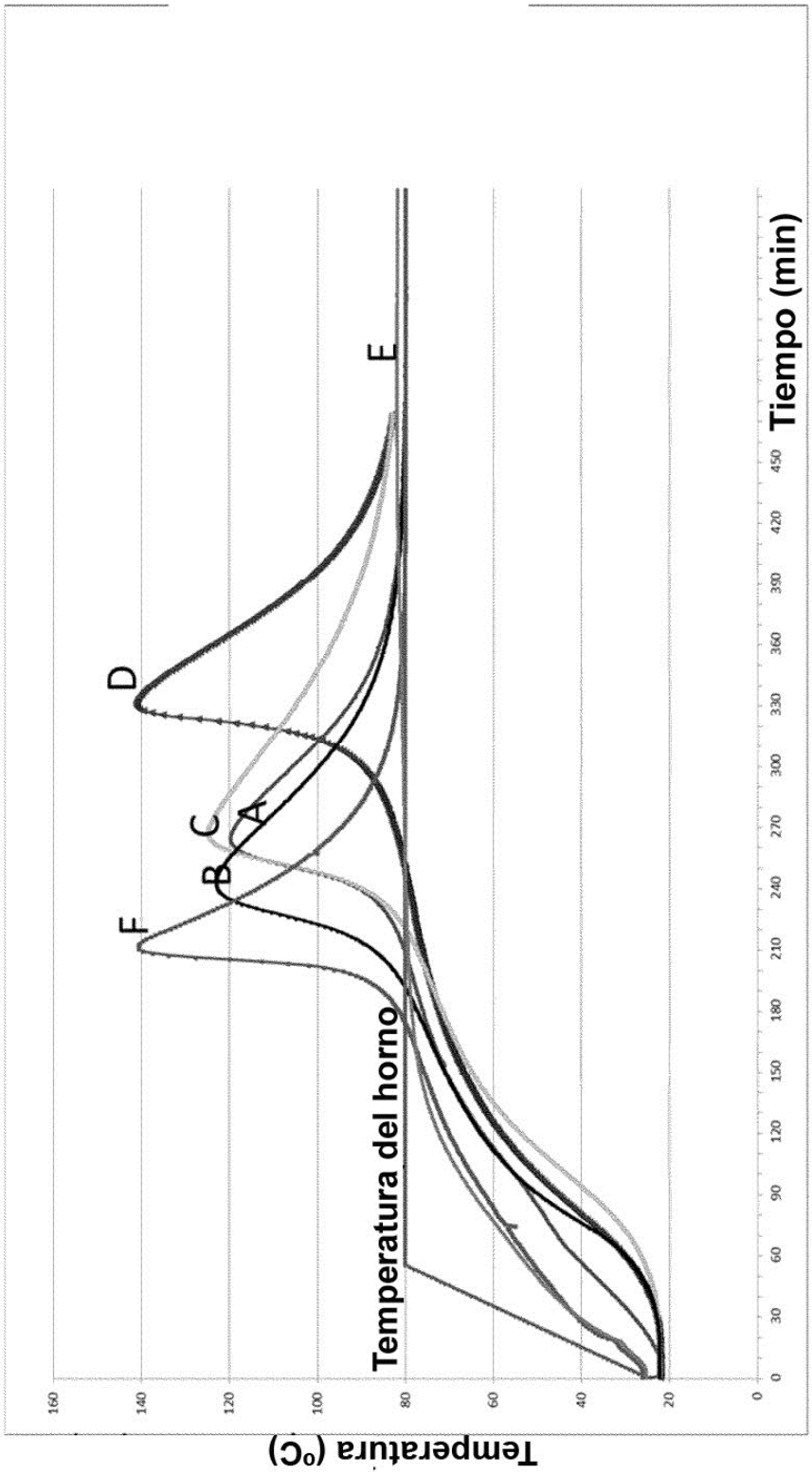

Temperatura (ºC)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300
330
360
390
420
450
Tiempo (min)
Temperatura del horno
F
B
C
A
D
E

Figura 2