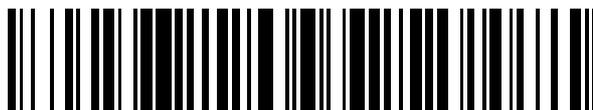


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 974**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

B29B 11/16 (2006.01)

B29C 43/18 (2006.01)

B29C 70/44 (2006.01)

B29C 70/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2016 PCT/JP2016/055388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16136793**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016 E 16755537 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3263632**

54 Título: **Material de suministro de resina, preforma y método para producir resina reforzada con fibra**

30 Prioridad:

27.02.2015 JP 2015038131

27.02.2015 JP 2015038134

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

26.05.2020

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku

Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:

TAKEHARA, TOMOHIRO;

SEIKE, SATOSHI;

HONMA, MASATO y

MATSUO, SATOMI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 762 974 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

Material de suministro de resina, preforma y método para producir resina reforzada con fibra

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material de suministro de resina, a una preforma y a un método para producir una resina reforzada con fibra.

10 Antecedentes de la técnica

Las resinas reforzadas con fibra tienen una excelente resistencia específica y rigidez específica y, por tanto, se usan ampliamente en aplicaciones tales como aviones, automóviles y deportes. En particular, en aplicaciones industriales tales como automóviles y deportes, la demanda de procesos de moldeo de alta velocidad para resinas reforzadas con fibra está creciendo.

15 Los métodos para el moldeo a alta velocidad de una resina reforzada con fibra incluyen un método RTM (moldeo por transferencia de resina, por sus siglas en inglés) (Documento de Patente 1) y un método RFI (infusión de película de resina, por sus siglas en inglés) (Documento de Patente 2). En el método RTM, en primer lugar se forma un material base seco (material base de fibra de refuerzo que no contiene resina) en una forma predeterminada para producir una preforma, la preforma se dispone en un molde de metal y se inyecta una resina líquida termoendurecible que tiene baja viscosidad en el molde de metal, y se calienta y se cura para moldear un elemento de FRP (plástico reforzado con fibra). Puesto que se usa material base seco, puede formarse una forma tridimensional complicada. En el método RTM, sin embargo, es necesario un proceso para la inyección de una resina y, por tanto, se requiere moldear los materiales subsidiarios que han de usarse en el proceso de inyección, tales como tubos y tuberías. Además, no se consume toda la resina para la producción de un artículo moldeado y se desperdicia una gran cantidad de la resina en un canal de inyección, etc., dando como resultado un aumento del coste. En el caso de una resina termoendurecible, la resina no puede reutilizarse y la limpieza en cada lote requiere mucha mano de obra, dando como resultado un aumento del coste. El método RTM también tiene la desventaja de que un puerto de inyección o un puerto de succión deja su huella en un elemento moldeado. Por otra parte, el método RTM tiene el problema de que un sitio de operación con frecuencia está contaminado por una resina que se filtra de un recipiente o una tubería porque se usa una resina que es líquida a temperatura ambiente.

20 En el método RFI, se disponen un material base de fibra de refuerzo y una película de resina compuesta por una resina termoendurecible no curada en un molde y la película de resina se funde por calentamiento para impregnar el material base de fibra de refuerzo y después se cura. A diferencia del método RTM, el método RFI no implica ninguna resina termoendurecible que sea líquida a temperatura ambiente. Por tanto, en el método RFI, un sitio de operación rara vez se contamina y puede ahorrarse tiempo y mano de obra para la formulación de resina, etc. Sin embargo, el método RFI tiene el problema de que una resina termoendurecible que ha de usarse en el método RFI tiene baja rigidez en forma de película y, por tanto, tiene malas características de manipulación, por lo que se requiere mucho tiempo y mano de obra para disponer la película en un molde, etc.

25 Los documentos de Patente 3 y 4 sugieren un método para moldear una resina reforzada con fibra usando un cuerpo impregnado (descrito como un soporte de resina en el Documento de Patente 3 o una preforma en el Documento de Patente 4) en el que una resina termoendurecible que es líquida a temperatura ambiente se absorbe en un soporte. El Documento de Patente 5 sugiere un método para moldear una resina reforzada con fibra usando un SMC (compuesto de moldeo en lámina).

30 Documentos de la técnica anterior

35 Documentos de patente

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2003-71856
Documento de Patente 2: Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2003-11231
40 Documento de Patente 3: Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2002-234078
Documento de Patente 4: Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2006-305867
Documento de Patente 5: Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2008-246981

45 Sumario de la invención

50 Problemas que han de resolverse mediante la invención

55 En los Documentos de Patente 3 y 4, puede producirse un elemento estructural laminando un cuerpo impregnado con un material base seco, después calentando y presurizando el laminado resultante en un molde para impregnar un material base de fibra de refuerzo con una resina termoendurecible en el cuerpo impregnado y, además, el cuerpo impregnado puede ser excelente en sus características de manipulación porque se impregna un soporte con una

resina. Sin embargo, existe el problema de que una resina reforzada con fibra preparada mediante un método de moldeo de este tipo no tiene las propiedades deseadas porque el soporte que ha de usarse tiene malas características dinámicas y el intervalo de viscosidad aplicable es estrecho.

5 El método de moldeo en el Documento de Patente 5 se usa con el fin de obtener un artículo moldeado con una calidad de aspecto externo alisado adecuada interponiendo un material base no impregnado de resina entre capas preimpregnadas para suprimir la generación de depresiones sobre la superficie del artículo moldeado. Sin embargo, el método de moldeo tiene el problema de que un material base de fibra que forma una capa preimpregnada tiene una tensión de ruptura pequeña y una resistencia a la tracción pequeña y, por tanto, en la preparación de un artículo
10 moldeado con una forma complicada, el material base no sigue la forma y se rompe durante la presurización, conduciendo a la generación de marcas de hundimiento sobre la capa superficial del artículo moldeado. El factor de contracción de moldeo de la capa preimpregnada no es isotrópico en el plano y, por tanto, es necesario tener en cuenta la dirección de laminación, conduciendo a un aumento en la carga de trabajo. El método de moldeo también tiene el problema de que un artículo moldeado tiene deformación o un artículo moldeado con una forma complicada
15 tiene arrugas y, por tanto, no puede obtenerse un artículo moldeado con un buen aspecto externo.

La presente invención se ha realizado en vista de las situaciones descritas anteriormente y un objeto de la presente invención es proporcionar un material de suministro de resina que sea excelente en características transmisoras de forma y características dinámicas, y un método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina.
20

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material de suministro de resina que sea excelente en moldeabilidad y características dinámicas, y un método para producir una resina reforzada con fibra que tenga deformaciones y arrugas reducidas mediante el uso del material de suministro de resina.
25

Soluciones a los problemas

Un material de suministro de resina de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención es un material de suministro de resina que se usa para el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión de una resina reforzada con fibra, incluyendo el material de suministro de resina un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible, en el que una tensión de ruptura por tracción del material base de fibra de refuerzo es del 1 % o más a la siguiente temperatura T y/o una resistencia a la tracción del material base de fibra de refuerzo es de 0,5 MPa o más a la siguiente temperatura T. Temperatura T: temperatura a la que la viscosidad de la resina termoendurecible es mínima en el calentamiento de la resina termoendurecible a una velocidad de elevación de temperatura de 1,5 °C/minuto desde 40 °C.
30
35

Un material de suministro de resina de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención es un material de suministro de resina que se usa para el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión de una resina reforzada con fibra, incluyendo el material de suministro de resina un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible, en el que una relación de factor de contracción de moldeo P expresada por la siguiente fórmula (I) está dentro del intervalo de 1 a 1,5.
40

$$P = P_{MÁX}/P_{MÍN...} \text{ (I)}$$

$P_{MÁX}$: factor de contracción de moldeo máximo del material de suministro de resina

$P_{MÍN}$: factor de contracción de moldeo mínimo del material de suministro de resina.
45

Un material de suministro de resina de acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención es un material de suministro de resina que se usa para el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión de una resina reforzada con fibra, incluyendo el material de suministro de resina un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible, en el que el material de suministro de resina cumple cualquiera de los siguientes requisitos.
50

Requisito 1: una dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo a 25 °C es de 50 mN·cm o menos.

Requisito 2: una relación de longitud de flexión F del material base de fibra de refuerzo está dentro del intervalo de 1 a 1,5, expresándose la relación de longitud de flexión F mediante la siguiente fórmula (III):

$$F = F_{MÁX}/F_{MÍN...} \text{ (III)}$$

$F_{MÁX}$: longitud de flexión máxima del material base de fibra de refuerzo

$F_{MÍN}$: longitud de flexión mínima del material base de fibra de refuerzo

Requisito 3: una relación de módulo elástico de flexión E de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina está dentro del intervalo de 1 a 1,5, expresándose la relación de módulo elástico de flexión E mediante la siguiente fórmula (IV):
55

$$E = E_{MÁX}/E_{MÍN...} \text{ (IV)}$$

$E_{MÁX}$: módulo elástico de flexión máximo del producto curado del material de suministro de resina

$E_{MÍN}$: módulo elástico de flexión mínimo del producto curado del material de suministro de resina
60

Una preforma de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención incluye el material de suministro de resina de acuerdo con la presente invención y un material base.
65

Una preforma de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención incluye el material de suministro de resina de acuerdo con la presente invención y al menos un material base seleccionado entre un material base en forma de lámina, un material base en forma de tela y un material base poroso.

5 Un método para producir una resina reforzada con fibra de acuerdo con la presente invención incluye la etapa de moldear una resina reforzada con fibra calentando y presurizando la preforma de acuerdo con la presente invención para suministrar una resina termoendurecible del material de suministro de resina al material base.

Efectos de la invención

10 De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un material de suministro de resina que sea excelente en características transmisoras de forma y características dinámicas, y un método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina.

15 De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un material de suministro de resina que sea excelente en moldeabilidad y características dinámicas, y un método para producir una resina reforzada con fibra que tenga deformaciones y arrugas reducidas mediante el uso del material de suministro de resina.

Breve descripción de los dibujos

20 La Fig. 1 es una vista esquemática que muestra una configuración de una preforma.

Realizaciones de la invención

25 [Primer aspecto]

La presente invención proporciona un material de suministro de resina que incluye un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible. Como se muestra en la Fig. 1, un material de suministro de resina 1 permite que se moldee una resina reforzada con fibra laminando el material de suministro de resina 1 y un material base 2 para preparar una preforma 3, calentando y presurizando la preforma 3 en, por ejemplo, un espacio cerrado, y suministrando una resina termoendurecible del material de suministro de resina 1 al material base 2.

35 En el presente documento, la preforma significa un laminado obtenido laminando e integrando el material de suministro de resina 1 y el material base 2, y los ejemplos del mismo pueden incluir un laminado intercalado en el que una capa más externa de un laminado obtenido laminando e integrando un número predeterminado de materiales de suministro de resina 1 se intercala entre los materiales base 2; un laminado alternado en el que los materiales de suministro de resina 1 y los materiales base 2 se laminan alternadamente; y una combinación de los mismos. Se prefiere la formación de una preforma de antemano porque el material base 2 puede impregnarse rápidamente y de manera más uniforme con la resina termoendurecible en un proceso para la producción de una resina reforzada con fibra.

40 En un método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina 1 de la presente invención, es necesario suministrar una resina termoendurecible del material de suministro de resina 1 al material base 2 evitando al mismo tiempo la generación de huecos tanto como sea posible y, por tanto, se prefiere el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión. Un molde para moldear puede ser un molde de doble cara tal como un molde cerrado compuesto por un cuerpo rígido, o un molde de una sola cara. En el caso de este último, la preforma 3 también puede disponerse entre una película flexible y un molde abierto rígido (donde la preforma 3 se presuriza porque un espacio entre la película flexible y el molde abierto rígido se despresuriza en comparación con el exterior).

50 El material de suministro de resina 1 de la presente invención incluye un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible y está preferentemente en forma de una lámina. En el presente documento, el espesor de la lámina es preferentemente de 0,5 mm o más, más preferentemente de 1 mm o más, aún más preferentemente de 1,5 mm o más desde el punto de vista de una característica de suministro de resina y las características dinámicas. Desde el punto de vista de una característica de manipulación y de la moldeabilidad, el espesor de la lámina es preferentemente de 100 mm o menos, más preferentemente de 60 mm o menos, aún más preferentemente de 30 mm o menos.

55 Un contenido de peso de fibra Pfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 0,5 % o más, más preferentemente del 1,0 % o más, aún más preferentemente del 1,5 % o más. Cuando el contenido de peso de fibra Pfi es inferior al 0,5 %, la cantidad de resina termoendurecible es excesivamente grande con respecto al material base de fibra de refuerzo, las fibras de refuerzo no pueden soportar la resina o una gran cantidad de resina fluye hacia el exterior durante el moldeo. El contenido de peso de fibra Pfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 30 % o menos, más preferentemente del 22 % o menos, aún más preferentemente del 15 % o menos. Cuando el contenido de peso de fibra Pfi es superior al 30 %, la resina reforzada con fibra puede tener un gran número de huecos debido a la escasa impregnación de la resina en el material base 2. El contenido de peso de fibra Pfi se determina de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de

ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991).

El contenido de peso de fibra Pfi del material de suministro de resina 1 puede determinarse de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991) usando solo el material de suministro de resina 1 extraído puliendo o cortando una preforma que incluye el material de suministro de resina 1. Cuando es difícil medir el contenido de peso de fibra Pfi en un estado no curado, un material de suministro de resina se cura en un estado no presurizado.

$$Pfi = Pf1 / (Pf1 + Pr1) \times 100 (\%)$$

Pf1: peso de fibra (g) en material de suministro de resina

Pr1: peso de resina (g) en material de suministro de resina

Un contenido de volumen de fibra Vfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 0,3 % o más, más preferentemente del 0,6 % o más, aún más preferentemente del 1,0 % o más. Cuando el contenido de volumen de fibra Vfi es inferior al 0,3 %, la cantidad de resina termoendurecible es excesivamente grande con respecto al material base de fibra de refuerzo, las fibras de refuerzo no pueden soportar la resina o una gran cantidad de resina fluye hacia el exterior durante el moldeo. El contenido de volumen de fibra Vfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 20 % o menos, más preferentemente del 15 % o menos, aún más preferentemente del 10 % o menos. Cuando el contenido de volumen de fibra Vfi es superior al 20 %, la resina reforzada con fibra puede tener un gran número de huecos debido a la escasa impregnación de la resina en el material base 2. El contenido de volumen de fibra Vfi se determina de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991). En lugar del método mencionado anteriormente para determinar el contenido de volumen de fibra Vfi, el contenido de volumen de fibra Vfi puede determinarse a partir de la siguiente fórmula usando un espesor E1 (unidad: mm, valor medido), un peso por unidad de área Fpa del material base de fibra de refuerzo (unidad: g/m², valor de catálogo o valor medido) y una densidad ρ del material base de fibra de refuerzo (unidad: g/cm³, valor de catálogo o valor medido). El espesor E1 se determina a partir de un promedio de espesores del material de suministro de resina 1 en diez puntos seleccionados aleatoriamente dentro de un área de 50 mm (largo) \times 50 mm (ancho) usando un microscopio. La dirección del espesor es una dirección ortogonal con respecto a una superficie de contacto con el material base 2 que ha de usarse en la preforma.

El contenido de volumen de fibra Vfi del material de suministro de resina 1 puede determinarse de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991) usando solo el material de suministro de resina 1 extraído puliendo o cortando una preforma que incluye el material de suministro de resina 1. Cuando es difícil medir el contenido de volumen de fibra Vfi en un estado no curado, un material de suministro de resina se cura en un estado no presurizado.

$$Vfi = Vf1 / Vp1 \times 100 (\%)$$

Vf1: volumen de fibra (mm³) en material de suministro de resina

Vp1: volumen (mm³) de material de suministro de resina

$$Vfi = Fpa / \rho / E1 / 10 (\%)$$

Fpa: peso por unidad de área (g/m²) de material base de fibra de refuerzo

ρ : densidad (g/cm³) de material base de fibra de refuerzo

E1: espesor (mm) de material de suministro de resina

Ahora se describirá el material base de fibra de refuerzo. El material base de fibra de refuerzo que ha de usarse en el material de suministro de resina 1 puede estar compuesto por fibras continuas que han de usarse en un material base unidireccional, un material base tejido o similar, pero el material base de fibra de refuerzo es preferentemente un compuesto por fibras discontinuas desde el punto de vista de una característica de suministro de resina. La fibra de refuerzo está preferentemente en forma de una banda en la que las fibras se dispersan en forma de haz o en forma de monofilamento y existen entre las fibras espacios que han de impregnarse con una resina. La forma y la conformación de la banda no se limitan y, por ejemplo, las fibras de carbono pueden mezclarse con fibras orgánicas, un compuesto orgánico o un compuesto inorgánico, las fibras de carbono pueden sellarse juntas mediante otro componente o las fibras de carbono pueden unirse a un componente de resina. Como forma preferida para producir fácilmente una banda en la que se dispersen las fibras, puede mencionarse, por ejemplo, un material base que esté en forma de un tejido no tejido obtenido mediante un método en seco o un método en húmedo y en el que las fibras de carbono estén suficientemente abiertas y los monofilamentos estén unidos entre sí mediante un aglutinante compuesto por un compuesto orgánico.

La tensión de ruptura por tracción del material base de fibra de refuerzo en el material de suministro de resina 1 de la presente invención es preferentemente del 1 % o más, más preferentemente del 5 % o más, aún más preferentemente del 10 % o más a una temperatura T. En este caso, la temperatura T es una temperatura a la que la viscosidad de la resina termoendurecible es mínima en el calentamiento de la resina termoendurecible en el material de suministro de resina 1 a una velocidad de elevación de temperatura de 1,5 °C/minuto desde 40 °C. Cuando hay una pluralidad de temperaturas a las que la viscosidad del conjunto termoendurecible es mínima, la más baja de estas temperaturas se

establece como la temperatura T. Más adelante se describirá un método para medir la viscosidad de la resina termoendurecible. Cuando la tensión de ruptura por tracción es inferior al 1 %, es posible que no pueda lograrse un aspecto externo favorable debido a la generación de marcas de hundimiento sobre una capa superficial de un artículo moldeado en un área rota debido a que en el moldeo de una resina reforzada con fibra usando material de suministro de resina 1, el material base de fibra de refuerzo se rompe fácilmente, de este modo surge una diferencia entre los factores de contracción de curado de la resina reforzada con fibra en la dirección del espesor en el área rota y en otra área. La tensión de ruptura por tracción se determina de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (2012).

La resistencia a la tracción del material base de fibra de refuerzo en el material de suministro de resina 1 de la presente invención es preferentemente de 0,5 MPa o más, más preferentemente de 1 MPa o más, aún más preferentemente de 2 MPa o más a la temperatura T. Cuando la resistencia a la tracción es inferior a 0,5 MPa, es posible que no pueda lograrse un aspecto externo favorable debido a la generación de marcas de hundimiento sobre una capa superficial de un artículo moldeado en un área rota debido a que en el moldeo de una resina reforzada con fibra usando material de suministro de resina 1, el material base de fibra de refuerzo se rompe fácilmente, de este modo surge una diferencia entre los factores de contracción de curado de la resina reforzada con fibra en la dirección del espesor en el área rota y en otra área. La resistencia a la tracción se determina de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (2012). En la presente invención, se prefiere satisfacer el requisito de la tensión de ruptura por tracción, así como el requisito de la resistencia a la tracción del material base de fibra de refuerzo para suprimir la generación de marcas de hundimiento en una capa superficial de un artículo moldeado en un área rota para obtener un artículo moldeado que tenga un aspecto externo favorable.

El refuerzo en el material base de fibra de refuerzo forma una red fuerte y tiene una resistencia alta, y una característica de recuperación elástica como se describe más adelante. Cuando se usa el material de suministro de resina 1 de la presente invención que incluye un material base de fibra de refuerzo que tiene resistencia alta y una característica de recuperación elástica, se obtiene fácilmente una resina reforzada con fibra que tiene excelentes características transmisoras de forma y resistencia alta (es decir, el contenido de volumen de fibra aumenta fácilmente). En el presente documento, la fuerza de recuperación elástica puede definirse como un esfuerzo compresivo (fuerza de recuperación elástica) a una porosidad del 90 % de acuerdo con la norma JIS K6400-2 (Dureza y deflexión compresiva - Método A-1, 2012). El esfuerzo compresivo del material base de fibra de refuerzo a una porosidad del 90 % es preferentemente de 5 kPa o más, más preferentemente de 50 kPa o más, aún más preferentemente de 100 kPa o más.

Como tipo de fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo, se prefieren las fibras de carbono, pero las fibras de refuerzo pueden ser fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras metálicas o similares. Las fibras de carbono no se limitan en particular y, por ejemplo, pueden usarse preferentemente fibras de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN), fibras de carbono a base de brea y fibras de carbono a base de rayón, desde el punto de vista de un efecto de reducción del peso de la resina reforzada con fibra. Puede usarse un tipo de fibras de carbono o una combinación de dos o más tipos de fibras de carbono. Entre ellas, se prefieren adicionalmente las fibras de carbono a base de PAN desde el punto de vista de un equilibrio entre la resistencia y el módulo elástico de la resina reforzada con fibra resultante. El diámetro del monofilamento de las fibras de refuerzo es preferentemente de 0,5 μm o más, más preferentemente de 2 μm o más, aún más preferentemente de 4 μm o más. El diámetro del monofilamento de las fibras de refuerzo es preferentemente de 20 μm o menos, más preferentemente de 15 μm o menos, aún más preferentemente de 10 μm o menos. La resistencia de la hebra de las fibras de refuerzo es preferentemente de 3,0 GPa o más, más preferentemente de 4,0 GPa o más, aún más preferentemente de 4,5 GPa o más. El módulo elástico de la hebra de las fibras de refuerzo es preferentemente de 200 GPa o más, más preferentemente de 220 GPa o más, aún más preferentemente de 240 GPa o más. Cuando la resistencia o el módulo elástico de la hebra de las fibras de refuerzo son inferiores a 3,0 GPa o inferiores a 200 GPa, respectivamente, es posible que no puedan obtenerse las características deseadas como resina reforzada con fibras.

La longitud media de fibra de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo es preferentemente de 0,1 mm o más, más preferentemente de 1 mm o más, aún más preferentemente de 2 mm o más. La longitud media de fibra de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo es preferentemente de 100 mm o menos, más preferentemente de 50 mm o menos, aún más preferentemente de 10 mm o menos. Los ejemplos del método para medir la longitud media de fibra incluyen un método en el que las fibras de refuerzo se extraen directamente de un material base de fibra de refuerzo; y un método en el que se disuelve una capa preimpregnada usando un disolvente capaz de disolver solo una resina de la capa preimpregnada y las fibras de refuerzo restantes se separan mediante filtración y se miden mediante observación microscópica (método de disolución). Cuando no hay disponible un disolvente capaz de disolver una resina, se hace mención, por ejemplo, a un método en el que solo la resina se retira por combustión en un intervalo de temperatura por encima del cual no se produce la pérdida de peso oxidativa de las fibras de refuerzo y las fibras de refuerzo se separan y se miden mediante observación microscópica (método de combustión). La medición puede realizarse seleccionando aleatoriamente 400 fibras de refuerzo, midiendo las longitudes de las fibras de refuerzo en el orden de 1 μm usando un microscopio óptico y determinando las longitudes y las relaciones de las fibras. En la comparación entre el método en el que las fibras de refuerzo se extraen directamente de un material base de fibra de refuerzo y el método en el que las fibras de refuerzo se extraen de una capa preimpregnada mediante un método de combustión o un método de disolución, no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos mediante el método anterior y el último método siempre que las condiciones se seleccionen adecuadamente.

En el presente documento, "tener una característica de recuperación elástica" como se ha descrito anteriormente significa cumplir con el siguiente requisito: $t_1 < t_2 \leq t_0$ donde t_0 es un espesor inicial del material base de fibra de refuerzo; t_1 es un espesor del material base de fibra de refuerzo cuando el material base de fibra de refuerzo se presuriza a 0,1 MPa; y t_2 es un espesor del material base de fibra de refuerzo cuando se aplica una carga al material base de fibra de refuerzo y después se retira la carga. En el presente documento, la relación de cambio de espesor R ($= t_0/t_1$) es preferentemente de 1,1 o más, más preferentemente de 1,3 o más, aún más preferentemente de 1,5 o más. Cuando la relación de cambio de espesor R es inferior a 1,1, es posible que no pueda obtenerse un producto moldeado que tenga una forma deseada debido al deterioro de la característica y la formabilidad de la forma del suministro de resina. La relación de cambio de espesor R es preferentemente de 10 o menos, más preferentemente de 7 o menos, aún más preferentemente de 4 o menos. Cuando la relación de cambio de espesor t_0/t_1 es superior a 10, la característica de manipulación del material de suministro de resina puede deteriorarse en la impregnación de una resina. El método para medir un espesor inicial y un espesor cuando se retira una carga no se limita en particular y, por ejemplo, el espesor puede medirse usando un micrómetro, un calibre, un dispositivo de medición tridimensional o un medidor de desplazamiento láser, o mediante observación microscópica. En el presente documento, en la observación microscópica, el material base de fibra de refuerzo puede observarse directamente o después de que el material base de fibra de refuerzo se incruste en una resina termoendurecible y se pule una sección transversal. El método para medir el espesor cuando se aplica una carga no se limita en particular y, por ejemplo, el espesor puede medirse aplicando una carga al material base de fibra de refuerzo usando un medidor de flexión o un medidor de compresión y leyendo el desplazamiento.

La orientación de las fibras en el plano X-Y del material base de fibra de refuerzo (el plano X-Y está en el plano del material base y, en la presente invención, el eje ortogonal a un determinado eje (eje X) en el plano del material base es el Y eje y el eje que se prolonga en la dirección del espesor del material base (es decir, la dirección vertical al plano del material base) es el eje Z) es preferentemente isotrópica. El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y medido mediante un método de medición como se describe más adelante es preferentemente de 5 grados o más, más preferentemente de 20 grados o más, aún más preferentemente de 30 grados o más. Cuanto más cerca del ángulo ideal: 45 grados, mejor. Cuando el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra es inferior a 5 grados, puede ser necesario tener en cuenta la dirección de laminación del material de suministro de resina porque las características dinámicas de la resina reforzada con fibra varían significativamente dependiendo de la dirección.

El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano ortogonal al plano X-Y del material base de fibra de refuerzo medido mediante un método de medición como se describe más adelante es preferentemente de 5 grados o más, más preferentemente de 10 grados o más, aún más preferentemente de 20 grados o más para mejorar la característica de soporte de la resina. El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano ortogonal al plano X-Y del material base de fibra de refuerzo es preferentemente de 85 grados o menos, más preferentemente de 80 grados o menos, aún más preferentemente de 75 grados o menos. Cuando el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra es inferior a 5 grados o superior a 85 grados, las fibras pueden estar en contacto cercano entre sí, dando como resultado el deterioro de la característica de soporte de la resina.

La masa por unidad de área de un material base de fibra de refuerzo que se usa preferentemente en la presente invención es preferentemente de 1 g/m² o más, más preferentemente de 10 g/m² o más, aún más preferentemente de 30 g/m² o más. Cuando la masa por unidad de área es inferior a 1 g/m², la característica de soporte de la resina puede deteriorarse, no pudiendo garantizarse de este modo la cantidad de resina requerida para el moldeo. Adicionalmente, en el proceso de producción del material base de fibra de refuerzo o el material de suministro de resina 1, la característica de manipulación puede ser deficiente, conduciendo a un deterioro de la trabajabilidad.

Preferentemente, las fibras en el material base de fibra de refuerzo que se usa preferentemente en la presente invención se unen entre sí mediante un aglutinante. En consecuencia, se mejoran la característica de manipulación y la productividad del material base de fibra de refuerzo y la trabajabilidad, y puede conservarse la estructura de red del material base de fibra de refuerzo. El aglutinante no se limita en particular y los ejemplos del aglutinante que se usa preferentemente incluyen resinas termoplásticas tales como alcohol polivinílico, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo, resinas de policarbonato, resinas a base de estireno, resinas a base de poliamida, resinas a base de poliéster, resinas de sulfuro de polifenileno, resinas de éster de polifenileno modificadas, resinas poliacetales, resinas de polieterimida, resinas de polipropileno, resinas de polietileno, fluororresinas, resinas acrílicas termoplásticas, resinas de poliéster termoplásticas, resinas de poliamidaimida termoplásticas, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno; y resinas termoendurecibles tales como resinas de uretano, resinas de melamina, resinas de urea, resinas acrílicas termoendurecibles, resinas de fenol, resinas epoxídicas y poliéster termoendurecible. Se usa preferentemente una resina que tiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo amida, un grupo carboxilo, un ácido carboxílico, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino y un grupo imina desde el punto de vista de las características dinámicas de la resina reforzada con fibra resultante. Estos aglutinantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de fijación del aglutinante es preferentemente del 0,01 % o más, más preferentemente del 0,1 % o más, aún más preferentemente del 1 % o más. La cantidad de fijación del

aglutinante es preferentemente del 20 % o menos, más preferentemente del 15 % o menos, aún más preferentemente del 10 % o menos. Cuando la cantidad de fijación del aglutinante es superior al 20 %, puede requerirse mucho tiempo en el proceso de secado o puede deteriorarse la impregnabilidad de la resina. Cuando la cantidad de fijación del aglutinante es inferior al 0,01 %, puede ser difícil mantener la forma del material base de fibra de refuerzo, conduciendo a un deterioro de la característica de manipulación. Más adelante se describirá un método para medir la cantidad de fijación del aglutinante.

Se describirá la resina termoendurecible que ha de usarse en el material de suministro de resina 1 de la presente invención. La viscosidad de la resina termoendurecible para su uso en la presente invención durante la impregnación es preferentemente de 1000 Pa·s o menos, más preferentemente de 100 Pa·s o menos, aún más preferentemente de 10 Pa·s o menos. Cuando la viscosidad es superior a 1000 Pa·s, pueden generarse huecos en la resina reforzada con fibra resultante debido a que el material base 2 que se describe más adelante no está suficientemente impregnado con la resina termoendurecible.

Los ejemplos del tipo de resina termoendurecible que se usa preferentemente incluyen resinas epoxídicas, resinas de éster de vinilo, resinas de fenol, resinas de poliimida termoendurecibles, resinas de poliuretano, resinas de urea, resinas de melamina y resinas de bismaleimida. Además de una única resina epoxídica, puede usarse un copolímero de una resina epoxídica y una resina termoendurecible, un producto modificado, una resina obtenida combinando dos o más tipos de resinas, etc.

El material base 2 que ha de usarse en la preforma de la presente invención es un material base de fibra compuesto por fibras de refuerzo y es preferentemente al menos uno seleccionado entre un material base tejido, un material base unidireccional y un material base mate compuesto cada uno por fibras de refuerzo. Específicamente, se usa preferentemente una tela de base de tejido única compuesta por fibras continuas o un laminado de dichas telas de base de tejido, un producto obtenido cosiendo e integrando las telas de base de tejido mediante un hilo de costura, una estructura de fibra tal como un tejido tridimensional o un producto trenzado, un tejido no tejido formado por fibras discontinuas o similares. La fibra continua significa una fibra de refuerzo en la que un haz de fibras de refuerzo se estira y se alinea en un estado continuo sin cortar la fibra de refuerzo en fibras cortas. En la presente invención, la forma y la disposición de las fibras de refuerzo que han de usarse en el material base 2 pueden seleccionarse apropiadamente entre formas de fibra continua tales como una fibra larga alineada y estirada unidireccionalmente, un tejido, un cable y una mecha. El número de filamentos en un haz de fibras que ha de usarse en el material base 2 es preferentemente de 500 o más, más preferentemente de 1500 o más, aún más preferentemente de 2500 o más. El número de filamentos en un haz de fibras es preferentemente de 150000 o menos, más preferentemente de 100000 o menos, aún más preferentemente de 70000 o menos.

Para obtener una resina reforzada con fibra que tenga características dinámicas altas, se prefiere que se use un material base tejido o material base unidireccional compuesto por fibras de refuerzo continuas como material base 2 y para aumentar la velocidad de impregnación de resina termoendurecible para mejorar la productividad de la resina reforzada con fibra, se prefiere que se use un material base mate compuesto por fibras discontinuas como material base 2.

El material base 2 para su uso en la presente invención puede ser un material base único o uno obtenido laminando una pluralidad de materiales base, o puede ser uno obtenido laminando parcialmente materiales base o laminando diferentes materiales base de acuerdo con las características requeridas para la preforma o la resina reforzada con fibra. Los ejemplos del método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina 1 de la presente invención incluyen el siguiente método. En primer lugar, se prepara la preforma 3 que incluye el material de suministro de resina 1 y al menos un material base 2 seleccionado entre un material base en forma de lámina, un material base en forma de tela y un material base poroso, y se coloca en un molde de metal. El material de suministro de resina 1 se ablanda en el molde de metal a una temperatura alta y después se suministra la resina termoendurecible al material base 2 mediante presurización. El método de presurización es preferentemente moldeo a presión o moldeo por vacío y presión. Para la resina termoendurecible, la temperatura durante el suministro de la resina y la temperatura durante el curado pueden ser iguales o diferentes. Un molde para moldear puede ser un molde de doble cara tal como un molde cerrado compuesto por un cuerpo rígido, o un molde de una sola cara. En el caso de este último, la preforma 3 también puede disponerse entre una película flexible y un molde abierto rígido (donde la preforma 3 se presuriza porque un espacio entre la película flexible y el molde abierto rígido se despresuriza en comparación con el exterior como se ha descrito anteriormente). Para la resina termoendurecible, el calentamiento a una temperatura a la que se cura la resina termoendurecible se realiza después del moldeo, según sea necesario, además del calentamiento durante el moldeo, de manera que la resina termoendurecible se cure para obtener una resina reforzada con fibra.

<Método para medir la viscosidad de la resina termoendurecible>

La viscosidad de la resina termoendurecible se midió en las siguientes condiciones. Se usó un aparato de medición de elasticidad dinámica ARES-2KFRTN1-FCO-STD (fabricado por TA Instruments) y se usaron placas planas paralelas con un diámetro de 40 mm como herramientas de medición superior e inferior. La resina termoendurecible se colocó de manera que la distancia entre las herramientas superior e inferior fuera de 1 mm, la viscosidad se midió

en modo de giro (frecuencia de medición: 0,5 Hz) a una velocidad de elevación de temperatura de 1,5 °C/minuto con la temperatura de inicio de la medición establecida a 40 °C, y la temperatura a la que la viscosidad de la resina era mínima se estableció a T (°C).

5 <Método para derivar el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y>

El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y se mide en las siguientes etapas I y II. Como se ha descrito anteriormente, el eje X, el eje Y y el eje Z son mutuamente ortogonales, el plano X-Y está en el plano del material base y el eje Z se prolonga en la dirección del espesor del material base.

10 I. Se mide un promedio de ángulos de orientación bidimensional con todos los monofilamentos de fibra de refuerzo cruzando ortogonalmente monofilamentos de fibra de refuerzo seleccionados aleatoriamente en el plano X-Y. Si hay muchos monofilamentos de fibra de refuerzo cruzando los monofilamentos de fibra de refuerzo, puede usarse como alternativa un promedio medido para 20 monofilamentos de fibra de refuerzo cruzados seleccionados aleatoriamente.

15 II. La medición de la etapa I se repite cinco veces para otros monofilamentos de fibra de refuerzo y se calcula el promedio de los valores medidos como un promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra.

El método para medir el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra del material de suministro de resina 1 no se limita en particular y puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de los monofilamentos de la fibra de refuerzo se observa desde una superficie del material de suministro de resina 1. En el presente documento, se prefiere pulir la superficie del material de suministro de resina 1 para exponer las fibras y observar más fácilmente las fibras de refuerzo. También puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de las fibras de refuerzo se observa usando luz que pasa a través del material de suministro de resina 1. En el presente documento, se prefiere cortar en cortes finas el material de suministro de resina 1 para observar más fácilmente las fibras de refuerzo. También puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que el material de suministro de resina 1 se observa mediante transmisión de tomografía computarizada por rayos X y se toma una imagen de fibras de refuerzo orientadas. En el caso de las fibras de refuerzo que tienen una alta transparencia a los rayos X, se prefiere mezclar fibras indicadoras con las fibras de refuerzo o aplicar un compuesto químico indicador a las fibras de refuerzo para observar más fácilmente los monofilamentos de las fibras de refuerzo.

30 Cuando es difícil realizar la medición mediante los métodos mencionados anteriormente, puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de las fibras de refuerzo se observa después de que se retire una resina sin colapsar la estructura de las fibras de refuerzo. Por ejemplo, la medición puede realizarse de la siguiente manera: el material de suministro de resina 1 se intercala entre dos mallas inoxidable y se fija mediante un tornillo, etc., de manera que el material de suministro de resina 1 no se mueva, después se retira por combustión un componente de resina y el material base de fibra de refuerzo resultante se observa con un microscopio óptico o un microscopio electrónico.

40 <Método para derivar el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano ortogonal al plano X-Y>

El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en un plano con respecto al plano X-Y se mide en las siguientes etapas I y II.

45 I. Se miden los ángulos de orientación bidimensional de la fibra de monofilamentos de fibra de refuerzo seleccionados aleatoriamente en un plano ortogonal al plano X-Y. El ángulo de orientación bidimensional de la fibra se establece en 0 grados cuando es paralelo al eje Z y en 90 grados cuando es vertical al eje Z. En consecuencia, el ángulo de orientación bidimensional de la fibra varía de 0 grados a 90 grados.

50 II. La medición de la etapa I se realiza para un total de 50 monofilamentos de fibra de refuerzo y se calcula el promedio de los valores medidos como un promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en un plano ortogonal al plano X-Y.

El método para medir el promedio de ángulos de inclinación de la fibra del material de suministro de resina 1 no se limita en particular y puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de los monofilamentos de la fibra de refuerzo se observa desde el plano Y-Z (plano Z-X) del material de suministro de resina 1. En el presente documento, se prefiere pulir una sección transversal del material de suministro de resina 1 para exponer las fibras y observar más fácilmente las fibras de refuerzo. También puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de las fibras de refuerzo se observa usando luz que pasa a través del material de suministro de resina 1. En el presente documento, se prefiere cortar en cortes finas el material de suministro de resina 1 para observar más fácilmente las fibras de refuerzo. También puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que el material de suministro de resina 1 se observa mediante transmisión de tomografía computarizada por rayos X y se toma una imagen de fibras de refuerzo orientadas. En el caso de las fibras de refuerzo que tienen una alta transparencia a los rayos X, se prefiere mezclar fibras indicadoras con las fibras de refuerzo o aplicar un compuesto químico indicador a las fibras de refuerzo para observar más fácilmente los monofilamentos de las fibras de refuerzo.

65 <Método para medir la cantidad de fijación del aglutinante>

5 Se pesan fibras de carbono (P_1) y después se dejan en reposo durante 15 minutos en un horno eléctrico establecido a una temperatura de 450 °C en un flujo de nitrógeno a una velocidad de 50 litros/minuto, de manera que el aglutinante se descomponga térmicamente por completo. Las fibras de carbono se transfieren a un recipiente en un flujo de nitrógeno seco a 20 litros/minuto, se enfrían durante 15 minutos y después se pesan (P_2) y se determina la cantidad de fijación del aglutinante a partir de la siguiente fórmula.

$$\text{cantidad de fijación del aglutinante (\%)} = (P_1 - P_2)/P_1 \times 100$$

10 Ejemplos

Ejemplo de Referencia 1 (Fibras de refuerzo (fibras de carbono) en material base de fibra de refuerzo)

15 A partir de un copolímero compuesto principalmente por PAN, se prepararon fibras de carbono continuas que incluían un total de 12.000 monofilamentos realizando hilatura, un tratamiento de calcinación y un tratamiento de oxidación superficial. Las fibras de carbono continuas tenían las características que se muestran a continuación.

Diámetro del monofilamento: 7 μm
 Masa por unidad de longitud: 0,8 g/m
 20 Peso específico: 1,8
 Resistencia a la tracción: 4600 Mpa
 Módulo elástico de tracción: 220 GPa

Ejemplo de Referencia 2 (Resina termoendurecible (resina epoxídica (1)))

25 Una resina epoxídica (1) se preparó usando 40 partes en masa de "jER (marca registrada)" 1007 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), 20 partes en masa de "jER (marca registrada)" 630 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), 40 partes en masa de "EPICLON (marca registrada)" 830 (fabricado por DIC Corporation), DIC7 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) como agente de curado en una cantidad de 0,9 equivalentes en términos de grupos de hidrógeno activo basándose en la cantidad de grupos epoxi en todos los componentes de la resina epoxídica y 2 partes en masa de DCMU99 (fabricado por HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) como acelerador de curado. La temperatura T a la que la viscosidad de la resina epoxídica (1) era mínima fue de 110 °C.

35 Ejemplo de Referencia 3 (Película de resina epoxídica)

Usando un recubridor de rodillo inverso, la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2 se aplicó sobre un papel de liberación para preparar películas de resina con masas por unidad de área de 37, 74 y 100 g/m², respectivamente.

40 Ejemplo de Referencia 4 (Material base de fibra de refuerzo (1))

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud predeterminada mediante un cortador de cartucho para preparar fibras de carbono picadas. Se preparó un líquido de dispersión que incluía agua y un tensioactivo (Polioxietilén Lauril Éter (nombre comercial), fabricado por NACALAI TESQUE, INC.) y que tenía una concentración del 0,1 % en masa y se produjo un material base para la fabricación de papel mediante un aparato de producción para materiales base para la fabricación de papel usando el líquido de dispersión y las fibras de carbono picadas. El aparato de producción incluye un recipiente cilíndrico como tanque de dispersión que incluye una llave de apertura en la parte inferior del recipiente y que tiene un diámetro de 1000 mm; y una sección de transporte lineal (ángulo de inclinación: 30 grados) que conecta el tanque de dispersión y un tanque de fabricación de papel. Un agitador se fija a una sección de apertura en la superficie superior del tanque de dispersión y las fibras de carbono picadas y el líquido de dispersión (medio de dispersión) pueden introducirse en el agitador a través de la sección de apertura. El tanque de fabricación de papel es un tanque que incluye un transportador de malla que tiene una superficie de fabricación de papel de 500 mm de ancho en la parte inferior y un transportador capaz de transportar un material base de fibra de carbono (material base de fabricación de papel) se conecta al transportador de malla. En la fabricación de papel, la concentración de fibra de carbono en el líquido de dispersión se ajustó para ajustar la masa por unidad de área. Aproximadamente el 7 % en masa de un líquido de dispersión de poliamida (Hydrosize PA845, MICHELMAN, Inc.) como aglutinante se depositó sobre el material base de fibra de carbono sometido a fabricación de papel y se realizó un tratamiento térmico en un horno de secado a 240 °C durante aproximadamente 20 minutos para preparar un material base de fibra de refuerzo (1) deseado. La longitud media de la fibra fue de 6,0 mm, el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y fue de 45,1 ° y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en un plano ortogonal al plano X-Y fue de 82,1 °. Se realizó un ensayo de tensión para el material base de fibra de refuerzo (1) a 70 °C de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (Material de espuma blanda-Método para la determinación de propiedades físicas, 2012) y el resultado mostró que la resistencia a la tracción fue de 3,0 MPa y la tensión de ruptura fue del 1,2 %.

65 Ejemplo de Referencia 5 (Material base de fibra de refuerzo (2))

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud de 50 mm mediante un cortador de cartucho y se dejaron caer y se dispersaron uniformemente en forma de monofilamentos. Aproximadamente el 7 % en masa de un líquido de dispersión de poliamida (Hydrosize (marca registrada) PA845, MICHELMAN, Inc.) como aglutinante se depositó sobre el material base de fibra de refuerzo (2) obtenido y se realizó un tratamiento térmico en un horno de secado a 240 °C durante aproximadamente 20 minutos para preparar un material base de fibra de refuerzo (2) deseado. El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y fue de 54,1 ° y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en un plano ortogonal al plano X-Y fue de 85,3 °.

Se realizó un ensayo de tensión para el material base de fibra de refuerzo (2) a 70 °C de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (Material de espuma blanda-Método para la determinación de propiedades físicas, 2012) y el resultado mostró que la resistencia a la tracción fue de 5,4 MPa y la tensión de ruptura fue del 5,2 %.

Ejemplo de Referencia 6 (Material base de fibra de refuerzo (3))

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud de 200 mm mediante un cortador de cartucho y se dejaron caer de manera curvada y se dispersaron uniformemente en forma de monofilamentos. Aproximadamente el 7 % en masa de un líquido de dispersión de poliamida (Hydrosize (marca registrada) PA845, MICHELMAN, Inc.) como aglutinante se depositó sobre el material base de fibra de refuerzo (3) obtenido y se realizó un tratamiento térmico en un horno de secado a 240 °C durante aproximadamente 20 minutos para preparar un material base de fibra de refuerzo (3) deseado.

Se realizó un ensayo de tensión para el material base de fibra de refuerzo (3) a 70 °C de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (Material de espuma blanda-Método para la determinación de propiedades físicas, 2012) y el resultado mostró que la resistencia a la tracción fue de 6,1 MPa y la tensión de ruptura fue del 12 %.

Ejemplo de Referencia 7 (Material base de fibra de refuerzo (4))

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud de 6,0 mm mediante un cortador de cartucho para preparar fibras de carbono picadas. Se preparó un líquido de dispersión que incluía agua y un tensioactivo (Polioxiétilén Lauril Éter (nombre comercial), fabricado por NACALAI TESQUE, INC.) y que tenía una concentración del 0,1 % en masa y se produjo un material base para la fabricación de papel mediante un aparato de producción para materiales base para la fabricación de papel usando el líquido de dispersión y las fibras de carbono picadas. El aparato de producción incluye un recipiente cilíndrico como tanque de dispersión que incluye una llave de apertura en la parte inferior del recipiente y que tiene un diámetro de 1000 mm; y una sección de transporte lineal (ángulo de inclinación: 30 grados) que conecta el tanque de dispersión y un tanque de fabricación de papel. Un agitador se fija a una sección de apertura en la superficie superior del tanque de dispersión y las fibras de carbono picadas y el líquido de dispersión (medio de dispersión) pueden introducirse en el agitador a través de la sección de apertura. El tanque de fabricación de papel es un tanque que incluye un transportador de malla que tiene una superficie de fabricación de papel de 500 mm de ancho en la parte inferior y un transportador capaz de transportar un material base de fibra de carbono (material base de fabricación de papel) se conecta al transportador de malla. En la fabricación de papel, la concentración de fibra de carbono en el líquido de dispersión se ajustó para ajustar la masa por unidad de área. Se realizó un ensayo de tensión para el material base de fibra de refuerzo (4) a 70 °C de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (Material de espuma blanda-Método para la determinación de propiedades físicas, 2012) y el resultado mostró que la resistencia a la tracción fue de 0,2 MPa y la tensión de ruptura fue del 0,5 %.

Ejemplo de Referencia 8 (Material base de fibra de refuerzo (5))

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud de 25 mm mediante un cortador de cartucho y se dejaron caer y se dispersaron uniformemente en forma de haces. Aproximadamente el 5 % en masa de una solución acuosa de alcohol polivinílico (KURARAY POVAL, fabricado por KURARAY CO., LTD) como aglutinante se depositó sobre el material base de fibra de refuerzo (5) obtenido y se secó en un horno de secado a 140 °C durante 1 hora para preparar un material base de fibra de refuerzo (5) deseado.

Se realizó un ensayo de tensión para el material base de fibra de refuerzo (5) a 70 °C de acuerdo con la norma JIS K6400-5 (Material de espuma blanda-Método para la determinación de propiedades físicas, 2012) y el resultado mostró que la resistencia a la tracción fue de 0,4 MPa y la tensión de ruptura fue del 0,7 %.

Ejemplo de Referencia 9 (Material de suministro de resina (1))

El material base de fibra de refuerzo (1) obtenido en el Ejemplo de Referencia 4 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (1). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

(1) Aproximadamente 1500 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 20 x 20 cm²) obtenida en el Ejemplo de

ES 2 762 974 T3

Referencia 3 se dispone sobre el material base de fibra de refuerzo (peso por unidad de área: 100 g/m², tamaño: 20 x 20 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 4.

(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

5 El material de suministro de resina (1) tenía un espesor de 14 mm.

Ejemplo de Referencia 10 (Material de suministro de resina (2))

10 El material base de fibra de refuerzo (2) obtenido en el Ejemplo de Referencia 5 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (2). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

15 (1) Aproximadamente 1500 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 20 x 20 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre el material base de fibra de refuerzo (peso por unidad de área: 100 g/m², tamaño: 20 x 20 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 5.

(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

El material de suministro de resina (2) tenía un espesor de 13,5 mm.

20 Ejemplo de Referencia 11 (Material de suministro de resina (3))

El material base de fibra de refuerzo (3) obtenido en el Ejemplo de Referencia 6 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (3). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

25 (1) Aproximadamente 1500 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 20 x 20 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre el material base de fibra de refuerzo (peso por unidad de área: 100 g/m², tamaño: 20 x 20 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 6.

(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

30 El material de suministro de resina (3) tenía un espesor de 14,3 mm.

Ejemplo de Referencia 12 (Material de suministro de resina (4))

35 El material base de fibra de refuerzo (4) obtenido en el Ejemplo de Referencia 7 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (4). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

40 (1) Aproximadamente 1500 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 20 x 20 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre el material base de fibra de refuerzo (peso por unidad de área: 100 g/m², tamaño: 20 x 20 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 7.

(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

45 El material de suministro de resina (4) tenía un espesor de 14,1 mm.

Ejemplo de Referencia 13 (Material de suministro de resina (5))

50 El material base de fibra de refuerzo (5) obtenido en el Ejemplo de Referencia 8 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (5). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

55 (1) Aproximadamente 1000 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 20 x 20 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre el material base de fibra de refuerzo (peso por unidad de área: 100 g/m², tamaño: 20 x 20 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 8.

(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

El material de suministro de resina (5) tenía un espesor de 10,0 mm.

60 Los criterios de evaluación de las marcas de hundimiento en el artículo moldeado en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son como se indican a continuación. Se prepara un artículo moldeado usando un molde de metal que tiene un espesor de cavidad uniforme, el espesor del artículo moldeado en una línea recta que pasa a través del centro de gravedad del artículo moldeado se mide en diez puntos con intervalos iguales en una distancia borde a borde y se determina el promedio aritmético (T_{prom}) de los valores medidos. Se determina el espesor mínimo (T_{mín}) entre los espesores en los diez puntos. La relación de cambio de espesor de la resina de refuerzo de fibra se determina a partir de la siguiente fórmula.

65

relación de cambio de espesor (%) = $(T_{prom} - T_{mín})/T_{prom} \times 100$

La evaluación de las marcas de hundimiento en la resina reforzada con fibra se realizó según los siguientes criterios. Una muestra que tenía una relación de cambio de espesor del 5 % o menos se evaluó como que no tenía marcas de hundimiento (O) y una muestra que tenía una relación de cambio de espesor de más del 5 % se evaluó como que tenía marcas de hundimiento (x).

(Ejemplo 1)

10 Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 20 cm usando el material de suministro de resina (1) obtenido en el Ejemplo de Referencia 9 y un tejido seco (Tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

- 15 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (1) (tamaño: 20 x 20 cm²) para proporcionar un laminado.
 (2) El laminado se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 20 cm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
 (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
 20 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

El artículo moldeado obtenido no tenía arrugas en la capa superficial y el material de suministro de resina tenía un espesor de sección transversal uniforme.

25

(Ejemplo 2)

30 Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 20 cm usando el material de suministro de resina (2) obtenido en el Ejemplo de Referencia 10 y un tejido seco (Tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

- 35 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (2) (tamaño: 20 x 20 cm²) para proporcionar un laminado.
 (2) El laminado se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 20 cm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
 (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

40

El artículo moldeado obtenido no tenía arrugas en la capa superficial y el material de suministro de resina tenía un espesor de sección transversal uniforme.

(Ejemplo 3)

45 Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 20 cm usando el material de suministro de resina (3) obtenido en el Ejemplo de Referencia 11 y un tejido seco (Tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

- 50 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (3) (tamaño: 20 x 20 cm²) para proporcionar un laminado.
 (2) El laminado se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 20 cm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
 55 (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

60 El artículo moldeado obtenido no tenía arrugas en la capa superficial y el material de suministro de resina tenía un espesor de sección transversal uniforme.

(Ejemplo Comparativo 1)

65 Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 20 cm usando el material de suministro de resina (4) obtenido en el Ejemplo de Referencia 12 y un tejido seco (Tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso

de moldeo incluye las siguientes etapas.

- 5 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (4) (tamaño: 20 × 20 cm²) para proporcionar un laminado.
 (2) El laminado se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 20 cm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
 (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

10 El artículo moldeado obtenido tenía arrugas en la capa superficial.

(Ejemplo Comparativo 2)

- 15 Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 20 cm usando el material de suministro de resina (5) obtenido en el Ejemplo de Referencia 13 y un tejido seco (Tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

- 20 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (5) (tamaño: 20 x 20 cm²) para proporcionar un laminado.
 (2) El laminado se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 20 cm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
 (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
 25 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

El artículo moldeado obtenido tenía arrugas en la capa superficial.

[Tabla 1]

	Material de suministro de resina		Material base de fibra de refuerzo		Espesor del material de suministro de resina (mm)	Marcas de hundimiento en artículo moldeado	
	Ejemplo de Referencia	Material de suministro de resina	Ejemplo de Referencia	Tensión de ruptura a temperatura T (%)			Resistencia a la tracción a temperatura T (MPa)
Ejemplo 1	9	(1)	4	1,2	3,0	14,0	○
Ejemplo 2	10	(2)	5	5,2	5,4	13,5	○
Ejemplo 3	11	(3)	6	12,0	6,1	14,3	○
Ejemplo Comparativo 1	12	(4)	7	0,5	0,2	14,1	×
Ejemplo Comparativo 2	13	(5)	8	0,7	0,4	10,0	×

[Segundo aspecto]

La presente invención proporciona un material de suministro de resina que incluye un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible. Como se muestra en la Fig. 1, un material de suministro de resina 1 permite que se moldee una resina reforzada con fibra laminando el material de suministro de resina 1 y un material base 2 para preparar una preforma 3, calentando y presurizando la preforma 3 en, por ejemplo, un espacio cerrado, y suministrando una resina termoendurecible del material de suministro de resina 1 al material base 2.

En el presente documento, la preforma significa un laminado obtenido laminando e integrando el material de suministro de resina 1 y el material base 2, y los ejemplos del mismo pueden incluir un laminado intercalado en el que una capa más externa de un laminado obtenido laminando e integrando un número predeterminado de materiales de suministro de resina 1 se intercala entre los materiales base 2; un laminado alternado en el que los materiales de suministro de resina 1 y los materiales base 2 se laminan alternadamente; y una combinación de los mismos. Se prefiere la formación de una preforma de antemano porque el material base 2 puede impregnarse rápidamente y de manera más uniforme con la resina termoendurecible en un proceso para la producción de una resina reforzada con fibra.

En un método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina 1 de la presente invención, es necesario suministrar una resina termoendurecible del material de suministro de resina 1 al material base 2 evitando al mismo tiempo la generación de huecos tanto como sea posible y, por tanto, se prefiere realizar el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión. Un molde para moldear puede ser un molde de doble cara tal como un molde cerrado compuesto por un cuerpo rígido o un molde de una sola cara. En el caso de este último, la preforma 3 también puede disponerse entre una película flexible y un molde abierto rígido (donde la preforma 3 se presuriza porque un espacio entre la película flexible y el molde abierto rígido se despresuriza en comparación con el exterior).

El material de suministro de resina 1 de la presente invención incluye un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible y está preferentemente en forma de una lámina. En el presente documento, el espesor de la lámina es preferentemente de 0,5 mm o más, más preferentemente de 1 mm o más, aún más preferentemente de 1,5 mm o más desde el punto de vista de una característica de suministro de resina y las características dinámicas. Desde el punto de vista de una característica de manipulación y de la moldeabilidad, el espesor de la lámina es preferentemente de 100 mm o menos, más preferentemente de 60 mm o menos, aún más preferentemente de 30 mm o menos.

La relación de factor de contracción de moldeo P del material de suministro de resina 1 de la presente invención es preferentemente de 1 a 1,5, más preferentemente de 1 a 1,4, aún más preferentemente de 1 a 1,3. Cuando la relación de factor de contracción de moldeo P es superior a 1,5, la laminación de una pluralidad de materiales de suministro de resina en una dirección incorrecta puede hacer que el factor de contracción de moldeo sea significativamente asimétrico con respecto al centro de la resina reforzada con fibra en la dirección del espesor, conduciendo a la aparición de deformación en la resina reforzada con fibra. Más adelante se describirá un método para medir la relación de factor de contracción de moldeo P.

La relación de módulo elástico de flexión E de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina 1 de la presente invención es preferentemente de 1 a 1,5, más preferentemente de 1 a 1,4, aún más preferentemente de 1 a 1,3. Cuando la relación de módulo elástico de flexión E del producto curado es superior a 1,5, puede ser necesario un diseño de laminación o disposición del material base teniendo en cuenta la anisotropía del material de suministro de resina para obtener una resina reforzada con fibra que tenga las características dinámicas deseadas, conduciendo a un aumento en la carga de trabajo. Más adelante se describirá un método para medir la relación de módulo elástico de flexión E del producto curado. En la presente invención, se prefiere satisfacer el requisito para la relación de factor de contracción de moldeo P, así como el requisito para el módulo elástico de flexión E del producto curado para moldear fácilmente una resina reforzada con fibra que tiene deformaciones y arrugas reducidas.

Un contenido de peso de fibra Pfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 0,5 % o más, más preferentemente del 1,0 % o más, aún más preferentemente del 1,5 % o más. Cuando el contenido de peso de fibra Pfi es inferior al 0,5 %, la cantidad de resina termoendurecible es excesivamente grande con respecto al material base de fibra de refuerzo, las fibras de refuerzo no pueden soportar la resina o una gran cantidad de resina fluye hacia el exterior durante el moldeo. El contenido de peso de fibra Pfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 30 % o menos, más preferentemente del 22 % o menos, aún más preferentemente del 15 % o menos. Cuando el contenido de peso de fibra Pfi es superior al 30 %, la resina reforzada con fibra puede tener un gran número de huecos debido a la escasa impregnación de la resina en el material base 2. El contenido de peso de fibra Pfi se determina de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991).

El contenido de peso de fibra Pfi del material de suministro de resina 1 puede determinarse de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991) usando solo el material de suministro de resina 1 extraído puliendo o cortando una preforma que incluye el material de suministro de resina 1. Cuando es difícil medir el contenido de peso de fibra Pfi en un estado no

curado, un material de suministro de resina se cura en un estado no presurizado.

$$Pfi = Pf1/(Pf1 + Pr1) \times 100 (\%)$$

- 5 Pf1: peso de fibra (g) en material de suministro de resina
Pr1: peso de resina (g) en material de suministro de resina

10 Un contenido de volumen de fibra Vfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 0,3 % o más, más preferentemente del 0,6 % o más, aún más preferentemente del 1,0 % o más. Cuando el contenido de volumen de fibra Vfi es inferior al 0,3 %, la cantidad de resina termoendurecible es excesivamente grande con respecto al material base de fibra de refuerzo, el material base de fibra de refuerzo no puede soportar la resina o fluye una gran cantidad de resina hacia el exterior durante el moldeo. El contenido de volumen de fibra Vfi (antes del moldeo) del material de suministro de resina 1 de la presente invención como se expresa mediante la siguiente fórmula es preferentemente del 20 % o menos, más preferentemente del 15 % o menos, aún más preferentemente del 10 % o menos. Cuando el contenido de volumen de fibra Vfi es superior al 20 %, la resina reforzada con fibra puede tener un gran número de huecos debido a la escasa impregnación de la resina en el material base 2. El contenido de volumen de fibra Vfi se determina de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991). En lugar del método mencionado anteriormente para determinar el contenido de volumen de fibra Vfi, el contenido de volumen de fibra Vfi puede determinarse a partir de la siguiente fórmula usando un espesor E1 (unidad: mm, valor medido), un peso por unidad de área Fpa del material base de fibra de refuerzo (unidad: g/m², valor de catálogo o valor medido) y una densidad ρ de fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo (unidad: g/cm³, valor de catálogo o valor medido). El espesor T1 se determina a partir de un promedio de espesores del material de suministro de resina 1 en diez puntos seleccionados aleatoriamente dentro de un área de 50 mm (longitud) × 50 mm (ancho). La dirección del espesor es una dirección ortogonal con respecto a una superficie de contacto con el material base 2 que ha de usarse en la preforma.

30 El contenido de volumen de fibra Vfi del material de suministro de resina 1 puede determinarse de acuerdo con la norma JIS K7075 (Métodos de ensayo de contenido de fibra y contenido de huecos para plástico reforzado con fibra de carbono, 1991) usando solo el material de suministro de resina 1 extraído puliendo o cortando una preforma que incluye el material de suministro de resina 1. Cuando es difícil medir el contenido de peso de fibra Pfi en un estado no curado, un material de suministro de resina se cura en un estado no presurizado.

$$35 Vfi = Vf1/Vp1 \times 100 (\%)$$

- Vf1: volumen de fibra (mm³) en material de suministro de resina
Vp1: volumen (mm³) de material de suministro de resina

$$40 Vfi = Fpa/\rho/E1/10 (\%)$$

- Fpa: peso por unidad de área (g/m²) de material base de fibra de refuerzo
ρ: densidad (g/cm³) de material base de fibra de refuerzo
E1: espesor (mm) de material de suministro de resina

45 Ahora se describirá el material base de fibra de refuerzo. El material base de fibra de refuerzo que ha de usarse en el material de suministro de resina 1 puede ser un material base unidireccional o un material base tejido, pero desde el punto de vista de la isotropía del factor de contracción de moldeo y una característica de suministro de resina, el material base de fibra de refuerzo es preferentemente una banda en la que las fibras se dispersan en forma de haces o monofilamentos y existen espacios para la impregnación de una resina entre las fibras. La forma y la conformación de la banda no se limitan y, por ejemplo, las fibras de refuerzo puedan mezclarse con fibras orgánicas, un compuesto orgánico o un compuesto inorgánico, las fibras de refuerzo pueden sellarse entre sí mediante otro componente o las fibras de refuerzo pueden unirse a un componente de resina. Como forma preferida para producir fácilmente una banda en la que se dispersen las fibras, puede mencionarse, por ejemplo, un material base que esté en forma de un tejido no tejido obtenido mediante un método en seco o un método en húmedo y en el que las fibras de refuerzo estén suficientemente abiertas y los monofilamentos estén unidos entre sí mediante un aglutinante compuesto por un compuesto orgánico.

60 La dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo a 25 °C es preferentemente de 50 mN•cm o menos, más preferentemente de 40 mN•cm o menos, aún más preferentemente de 30 mN•cm o menos. Cuando la dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo a 25 °C es superior a 50 mN•cm, pueden generarse arrugas en el material de suministro de resina 1 durante la disposición del material de suministro de resina 1 en un molde de metal y transferirse a la capa superficial de la resina reforzada con fibra. Más adelante se describirá un método para medir la dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo. En la presente invención, se prefiere satisfacer el requisito para el módulo elástico de flexión E del producto curado y/o el requisito para la relación de factor de contracción de moldeo P, así como el requisito para la dureza de flexión del material base de refuerzo para moldear fácilmente una resina reforzada con fibra que tenga deformaciones y arrugas reducidas.

La dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo a 70 °C es preferentemente de 30 mN•cm o menos, más preferentemente de 25 mN•cm o menos, aún más preferentemente de 20 mN•cm o menos. Cuando la dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo a 70 °C es superior a 30 mN•cm, pueden generarse arrugas en el material de suministro de resina 1 durante la transmisión de una forma al material de suministro de resina 1 en un molde de metal y transferirse a la capa superficial de la resina reforzada con fibra.

La relación de longitud de flexión F del material base de fibra de refuerzo es preferentemente de 1 a 1,5, más preferentemente de 1 a 1,4, aún más preferentemente de 1 a 1,3. Cuando la relación de longitud de flexión es superior a 1,5, la laminación de una pluralidad de materiales de suministro de resina en una dirección incorrecta puede hacer que la rigidez sea significativamente asimétrica con respecto al centro de la resina reforzada con fibra en la dirección del espesor, conduciendo a la aparición de deformación en la resina reforzada con fibra. Es posible que se requiera un diseño de laminación o una disposición del material base teniendo en cuenta la anisotropía del material de suministro de resina, conduciendo a un aumento en la carga de trabajo. Más adelante se describirá un método para medir la relación de longitud de flexión F del material base de fibra de refuerzo. En la presente invención, se prefiere satisfacer el requisito para el módulo elástico de flexión E del producto curado y/o el requisito para la relación de factor de contracción de moldeo P y/o el requisito para la dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo, así como el requisito para la dureza de flexión del material base de refuerzo para moldear fácilmente una resina reforzada con fibra que tenga deformaciones y arrugas reducidas.

El refuerzo en el material base de fibra de refuerzo forma una red fuerte y tiene una resistencia alta, y una característica de recuperación elástica como se describe más adelante. Cuando se usa el material de suministro de resina 1 de la presente invención que incluye un material base de fibra de refuerzo que tiene resistencia alta y una característica de recuperación elástica, se obtiene fácilmente una resina reforzada con fibra que tiene una excelente moldeabilidad y una resistencia alta (es decir, el contenido de volumen de fibra aumenta fácilmente). En el presente documento, la fuerza de recuperación elástica puede definirse como un esfuerzo compresivo (fuerza de recuperación elástica) a una porosidad del 90 % de acuerdo con la norma JIS K6400-2 (Dureza y deflexión compresiva - Método A-1, 2012). Para el material base de fibra de refuerzo, el esfuerzo compresivo a una porosidad del 90 % es preferentemente de 5 kPa o más, más preferentemente de 50 kPa o más, aún más preferentemente de 100 kPa o más.

Como tipo de fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo, se prefieren las fibras de carbono, pero las fibras de refuerzo pueden ser fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras metálicas o similares. Las fibras de carbono no se limitan en particular y, por ejemplo, pueden usarse preferentemente fibras de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN), fibras de carbono a base de brea y fibras de carbono a base de rayón, desde el punto de vista de un efecto de reducción del peso de la resina reforzada con fibra. Puede usarse un tipo de fibras de carbono o una combinación de dos o más tipos de fibras de carbono. Entre ellas, se prefieren adicionalmente las fibras de carbono a base de PAN desde el punto de vista de un equilibrio entre la resistencia y el módulo elástico de la resina reforzada con fibra resultante. El diámetro del monofilamento de las fibras de refuerzo es preferentemente de 0,5 μm o más, más preferentemente de 2 μm o más, aún más preferentemente de 4 μm o más. El diámetro del monofilamento de las fibras de refuerzo es preferentemente de 20 μm o menos, más preferentemente de 15 μm o menos, aún más preferentemente de 10 μm o menos. La resistencia de la hebra de las fibras de refuerzo es preferentemente de 3,0 GPa o más, más preferentemente de 4,0 GPa o más, aún más preferentemente de 4,5 GPa o más. El módulo elástico de la hebra de las fibras de refuerzo es preferentemente de 200 GPa o más, más preferentemente de 220 GPa o más, aún más preferentemente de 240 GPa o más. Cuando la resistencia o el módulo elástico de la hebra de las fibras de refuerzo son inferiores a 3,0 GPa o inferiores a 200 GPa, respectivamente, es posible que no puedan obtenerse las características deseadas como resina reforzada con fibras.

La longitud media de fibra de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo es preferentemente de 0,1 mm o más, más preferentemente de 1 mm o más, aún más preferentemente de 2 mm o más. La longitud media de fibra de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo es preferentemente de 100 mm o menos, más preferentemente de 50 mm o menos, aún más preferentemente de 10 mm o menos. Los ejemplos del método para medir la longitud media de fibra incluyen un método en el que las fibras de refuerzo se extraen directamente de un material base de fibra de refuerzo; y un método en el que se disuelve una capa preimpregnada usando un disolvente capaz de disolver solo una resina de la capa preimpregnada y las fibras de refuerzo restantes se separan mediante filtración y se miden mediante observación microscópica (método de disolución). Cuando no hay disponible un disolvente capaz de disolver una resina, se hace mención, por ejemplo, a un método en el que solo la resina se retira por combustión en un intervalo de temperatura por encima del cual no se produce la pérdida de peso oxidativa de las fibras de refuerzo y las fibras de refuerzo se separan y se miden mediante observación microscópica (método de combustión). La medición puede realizarse seleccionando aleatoriamente 400 fibras de refuerzo, midiendo las longitudes de las fibras de refuerzo en el orden de 1 μm usando un microscopio óptico y determinando las longitudes y las relaciones de las fibras. En la comparación entre el método en el que las fibras de refuerzo se extraen directamente de un material base de fibra de refuerzo y el método en el que las fibras de refuerzo se extraen de una capa preimpregnada mediante un método de combustión o un método de disolución, no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos mediante el método anterior y el último método siempre que las condiciones se seleccionen adecuadamente.

En el presente documento, "tener una característica de recuperación elástica" como se ha descrito anteriormente significa cumplir con el siguiente requisito: $t_1 < t_2 \leq t_0$ donde t_0 es un espesor inicial del material base de fibra de refuerzo; t_1 es un espesor del material base de fibra de refuerzo cuando el material base de fibra de refuerzo se presuriza a 0,1 MPa; y t_2 es un espesor del material base de fibra de refuerzo cuando se aplica una carga al material base de fibra de refuerzo y después se retira la carga. En el presente documento, la relación de cambio de espesor R ($= t_0/t_1$) es preferentemente de 1,1 o más, más preferentemente de 1,3 o más, aún más preferentemente de 1,5 o más. Cuando la relación de cambio de espesor R es inferior a 1,1, es posible que no pueda obtenerse un producto moldeado que tenga una forma deseada debido al deterioro de la característica y la formabilidad de la forma del suministro de resina. La relación de cambio de espesor R es preferentemente de 10 o menos, más preferentemente de 7 o menos, aún más preferentemente de 4 o menos. Cuando la relación de cambio de espesor R es superior a 10, la característica de manipulación del material de suministro de resina puede deteriorarse en la impregnación de una resina. El método para medir un espesor inicial y un espesor cuando se retira una carga no se limita en particular y, por ejemplo, el espesor puede medirse usando un micrómetro, un calibre, un dispositivo de medición tridimensional o un medidor de desplazamiento láser, o mediante observación microscópica. En el presente documento, en la observación microscópica, el material base de fibra de refuerzo puede observarse directamente o después de que el material base de fibra de refuerzo se incruste en una resina termoendurecible y se pule una sección transversal. El método para medir el espesor cuando se aplica una carga no se limita en particular y, por ejemplo, el espesor puede medirse aplicando una carga al material base de fibra de refuerzo usando un medidor de flexión o un medidor de compresión y leyendo el desplazamiento.

La orientación de las fibras en el plano X-Y del material base de fibra de refuerzo (el plano X-Y está en el plano del material base y, en la presente invención, el eje ortogonal a un determinado eje (eje X) en el plano del material base es el eje Y y el eje que se prolonga en la dirección del espesor del material base (es decir, la dirección vertical al plano del material base) es el eje Z) es preferentemente isotrópica. El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y medido mediante un método de medición como se describe más adelante es preferentemente de 30 grados o más, más preferentemente de 35 grados o más, aún más preferentemente de 40 grados o más. El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra es preferentemente de 60 grados o menos, más preferentemente de 55 grados o menos, aún más preferentemente de 50 grados o menos. Cuanto más cerca del ángulo ideal: 45 grados, mejor. Cuando el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra es inferior a 30 grados o superior a 60 grados, el material de suministro de resina 1 puede tener un factor de contracción de moldeo anisotrópico, dando como resultado la aparición de deformación en la resina reforzada con fibra o es posible que no pueda obtenerse una resina reforzada con fibra que tenga las características dinámicas deseadas.

La masa por unidad de área de un material base de fibra de refuerzo que se usa preferentemente en la presente invención es preferentemente de 1 g/m² o más, más preferentemente de 10 g/m² o más, aún más preferentemente de 30 g/m² o más. Cuando la masa por unidad de área es inferior a 1 g/m², la característica de soporte de la resina puede deteriorarse, no pudiendo garantizarse de este modo la cantidad de resina requerida para el moldeo. Adicionalmente, en el proceso de producción del material base de fibra de refuerzo o el material de suministro de resina 1, la característica de manipulación puede ser deficiente, conduciendo a un deterioro de la trabajabilidad.

Preferentemente, las fibras en el material base de fibra de refuerzo que se usa preferentemente en la presente invención se unen entre sí mediante un aglutinante. En consecuencia, se mejoran la característica de manipulación y la productividad del material base de fibra de refuerzo y la trabajabilidad, y puede conservarse la estructura de red del material base de fibra de refuerzo. El aglutinante no se limita en particular y los ejemplos del aglutinante que se usa preferentemente incluyen resinas termoplásticas tales como alcohol polivinílico, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo, resinas de policarbonato, resinas a base de estireno, resinas a base de poliamida, resinas a base de poliéster, resinas de sulfuro de polifenileno, resinas de éster de polifenileno modificadas, resinas poliacetales, resinas de polieterimida, resinas de polipropileno, resinas de polietileno, fluororesinas, resinas acrílicas termoplásticas, resinas de poliéster termoplásticas, resinas de poliamidaímda termoplásticas, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno; y resinas termoendurecibles tales como resinas de uretano, resinas de melamina, resinas de urea, resinas acrílicas termoendurecibles, resinas de fenol, resinas epoxídicas y poliéster termoendurecible. Se usa preferentemente una resina que tiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo amida, un grupo carboxilo, un ácido carboxílico, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino y un grupo imina desde el punto de vista de las características dinámicas de la resina reforzada con fibra resultante. Estos aglutinantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de fijación del aglutinante es preferentemente del 20 % o menos, más preferentemente del 15 % o menos, aún más preferentemente del 10 % o menos. Cuando la cantidad de fijación del aglutinante es superior al 20 %, puede requerirse mucho tiempo en el proceso de secado o puede ser difícil moldear una forma complicada. Más adelante se describirá un método para medir la cantidad de fijación del aglutinante.

Se describirá la resina termoendurecible que ha de usarse en el material de suministro de resina 1 de la presente invención. La viscosidad de la resina termoendurecible para su uso en la presente invención durante la impregnación es preferentemente de 1000 Pa·s o menos, más preferentemente de 100 Pa·s o menos, aún más preferentemente de 10 Pa·s o menos. Cuando la viscosidad es superior a 1000 Pa·s, pueden generarse huecos en la resina reforzada con

fibra resultante debido a que el material base 2 que se describe más adelante no está suficientemente impregnado con la resina termoendurecible.

5 Los ejemplos del tipo de resina termoendurecible que se usa preferentemente incluyen resinas epoxídicas, resinas de éster de vinilo, resinas de fenol, resinas de poliimida termoendurecibles, resinas de poliuretano, resinas de urea, resinas de melamina y resinas de bismaleimida. Además de una única resina epoxídica, puede usarse un copolímero de una resina epoxídica y una resina termoendurecible, un producto modificado, una resina obtenida combinando dos o más tipos de resinas, etc.

10 El material base 2 que ha de usarse en la preforma de la presente invención es un material base de fibra compuesto por fibras de refuerzo y es preferentemente al menos uno seleccionado entre un material base tejido, un material base unidireccional y un material base mate compuesto cada uno por fibras de refuerzo. Específicamente, se usa preferentemente una tela de base de tejido única compuesta por fibras continuas o un laminado de dichas telas de base de tejido, un producto obtenido cosiendo e integrando las telas de base de tejido mediante un hilo de costura,
15 una estructura de fibra tal como un tejido tridimensional o un producto trenzado, un tejido no tejido formado por fibras discontinuas o similares. La fibra continua significa una fibra de refuerzo en la que un haz de fibras de refuerzo se estira y se alinea en un estado continuo sin cortar la fibra de refuerzo en fibras cortas. En la presente invención, la forma y la disposición de las fibras de refuerzo que han de usarse en el material base 2 pueden seleccionarse apropiadamente entre formas de fibra continua tales como una fibra larga alineada y estirada unidireccionalmente, un
20 tejido, un cable y una mecha. El número de filamentos en un haz de fibras que ha de usarse en el material base 2 es preferentemente de 500 o más, más preferentemente de 1500 o más, aún más preferentemente de 2500 o más. El número de filamentos en un haz de fibras es preferentemente de 150000 o menos, más preferentemente de 100000 o menos, aún más preferentemente de 70000 o menos.

25 Para obtener una resina reforzada con fibra que tenga características dinámicas altas, se prefiere que se use un material base tejido o material base unidireccional compuesto por fibras de refuerzo continuas como material base 2 y para aumentar la velocidad de impregnación de resina termoendurecible para mejorar la productividad de la resina reforzada con fibra, se prefiere que se use un material base mate compuesto por fibras discontinuas como material base 2.

30 Los ejemplos del método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina 1 de la presente invención incluyen el siguiente método. En primer lugar, se prepara la preforma 3 que incluye el material de suministro de resina 1 y el material base 2 y se coloca en un molde de metal. El material de suministro de resina 1 se ablanda en el molde de metal a una temperatura alta y después se suministra la resina termoendurecible al material base 2 mediante presurización. El método de presurización es preferentemente moldeo a presión o moldeo por vacío
35 y presión. La temperatura durante el suministro de la resina y la temperatura durante el curado pueden ser iguales o diferentes. Un molde para moldear puede ser un molde de doble cara tal como un molde cerrado compuesto por un cuerpo rígido, o un molde de una sola cara. En el caso de este último, la preforma 3 también puede disponerse entre una película flexible y un molde abierto rígido (donde la preforma 3 se presuriza porque un espacio entre la película flexible y el molde abierto rígido se despresuriza en comparación con el exterior como se ha descrito anteriormente). Para la resina termoendurecible, el calentamiento a una temperatura a la que se cura la resina termoendurecible se realiza después del moldeo, según sea necesario, además del calentamiento durante el moldeo, de manera que la resina termoendurecible se cure para obtener una resina reforzada con fibra.

45 <Método para medir el factor de contracción de moldeo P_n y la relación de factor de contracción de moldeo P del material de suministro de resina>

50 Un material de suministro de resina circular con un diámetro de 100 mm se dispone en un molde hembra con un diámetro de 100 mm a 23 °C. En un estado no presurizado, el material de suministro de resina se calienta a una velocidad de 2 °C/minuto para que se cure. Después del curado, el material de suministro de resina se enfría a temperatura ambiente. Se dibuja una línea recta que pasa a través del centro de gravedad y, a partir de esta línea recta, se dibuja un total de seis líneas rectas a intervalos de 30 ° alrededor del centro de gravedad. Se mide una longitud de línea recta L_n (mm) ($n =$ de 1 a 6) entre los bordes del material de suministro de resina y el factor de contracción de moldeo P_n ($n =$ de 1 a 6) deriva de la siguiente fórmula (X). Se extrae el valor máximo $P_{MÁX}$ y el valor
55 mínimo $P_{MÍN}$ del factor de contracción de moldeo en los seis puntos y la relación de factor de contracción de moldeo P deriva de la siguiente fórmula (I).

$$P_n = (100 - L_n)/100 \quad (n = \text{de } 1 \text{ a } 6) \dots (X)$$

60 $P = P_{MÁX}/P_{MÍN} \dots (I)$

$P_{MÁX}$: factor de contracción de moldeo máximo del material de suministro de resina

$P_{MÍN}$: factor de contracción de moldeo mínimo de material de suministro de resina

65 <Método para derivar la dureza de flexión y la longitud de flexión (relación) del material base de fibra de refuerzo>

La dureza de flexión y la longitud de flexión del material base de fibra de refuerzo se determinan de acuerdo con la norma JIS L1913 (Método Cantilever, 2010). En un material base de fibra de refuerzo, se mide una longitud de flexión F_n ($n =$ de 1 a 6) en un total de 6 puntos con intervalos de 30° en la dirección de flexión. Se extrae el valor máximo $F_{MÁX}$ y el valor mínimo $F_{MÍN}$ de la longitud de flexión y la relación de longitud de flexión F deriva de la siguiente fórmula (II).

$$F = F_{MÁX}/F_{MÍN} \dots (II)$$

$F_{MÁX}$: longitud de flexión máxima del material base de fibra de refuerzo
 $F_{MÍN}$: longitud de flexión mínima del material base de fibra de refuerzo

<Método para medir el módulo elástico de flexión y la relación de módulo elástico de flexión E del material de suministro de resina>

El módulo elástico de flexión de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina se determina de acuerdo con la norma JIS K7171 (2008). En un producto curado, el módulo elástico de flexión E_n ($n =$ de 1 a 6) se mide en un total de 6 puntos con intervalos de 30° en la dirección de flexión. Se extraen el valor máximo $E_{MÁX}$ y el valor mínimo $E_{MÍN}$ del módulo elástico de flexión y una relación de módulo elástico de flexión E deriva de la siguiente fórmula (III).

$$E = E_{MÁX}/E_{MÍN} \dots (III)$$

$E_{MÁX}$: módulo elástico de flexión máximo del producto curado del material de suministro de resina
 $E_{MÍN}$: módulo elástico de flexión mínimo del producto curado del material de suministro de resina

<Método para derivar el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y>

El promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y se mide en las siguientes etapas I y II. Como se ha descrito anteriormente, el eje X, el eje Y y el eje Z son mutuamente ortogonales, el plano X-Y está en el plano del material base y el eje Z se prolonga en la dirección del espesor del material base.

I. Se mide un promedio de ángulos de orientación bidimensional con todos los monofilamentos de fibra de refuerzo cruzando ortogonalmente monofilamentos de fibra de refuerzo seleccionados aleatoriamente en el plano X-Y. Si hay muchos monofilamentos de fibra de refuerzo cruzando los monofilamentos de fibra de refuerzo, puede usarse como alternativa un promedio medido para 20 monofilamentos de fibra de refuerzo cruzados seleccionados aleatoriamente.
 II. La medición en la etapa I se repite cinco veces en total para otros monofilamentos de fibra de refuerzo y el promedio de los valores medidos se calcula como el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra.

El método para medir el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra a partir de una capa preimpregnada no se limita en particular y puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación del material base de fibra de refuerzo se observa desde una superficie de una capa preimpregnada. En el presente documento, se prefiere pulir la superficie preimpregnada para exponer las fibras para observar más fácilmente las fibras de refuerzo. También puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de las fibras de refuerzo se observa usando luz que pasa a través de una capa preimpregnada. En el presente documento, se prefiere cortar en cortes finos la capa preimpregnada para observar más fácilmente las fibras de refuerzo. También puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que una capa preimpregnada se observa mediante transmisión de tomografía computarizada por rayos X y se toma una imagen de fibras de refuerzo orientadas. En el caso de las fibras de refuerzo que tienen una alta transparencia a los rayos X, se prefiere mezclar fibras indicadoras con las fibras de refuerzo o aplicar un compuesto químico indicador a las fibras de refuerzo para observar más fácilmente el material base de fibra de refuerzo.

Cuando es difícil realizar la medición mediante los métodos mencionados anteriormente, puede mencionarse, por ejemplo, un método en el que la orientación de las fibras de refuerzo se observa después de que se retire una resina sin colapsar la estructura de las fibras de refuerzo. Por ejemplo, la medición puede realizarse de la siguiente manera: una capa preimpregnada se intercala entre dos mallas inoxidable y se fija con un tornillo, etc., de manera que la capa preimpregnada no se mueva, después se retira por combustión un componente de resina y el material base de fibra de refuerzo resultante se observa con un microscopio óptico o un microscopio electrónico.

<Método para medir la cantidad de fijación del aglutinante>

El material base de fibra de refuerzo se pesa (P_1) y después se deja en reposo durante 15 minutos en un horno eléctrico establecido a una temperatura de 450°C en un flujo de nitrógeno a una velocidad de 50 litros/minuto, de manera que el aglutinante se descomponga térmicamente por completo. El material base de fibra de refuerzo se transfiere a un recipiente en un flujo de nitrógeno seco a 20 litros/minuto, se enfría durante 15 minutos y después se pesa (P_2) y se determina la cantidad de fijación del aglutinante a partir de la siguiente fórmula.

cantidad de fijación del aglutinante (%) = $(P_1 - P_2)/P_1 \times 100$

Ejemplos

5 Ejemplo de Referencia 1 (Fibras de refuerzo (fibras de carbono))

A partir de un copolímero compuesto principalmente por PAN, se prepararon fibras de carbono continuas que incluían un total de 12.000 monofilamentos realizando hilatura, un tratamiento de calcinación y un tratamiento de oxidación superficial. Las fibras de carbono continuas tenían las características que se muestran a continuación.

10

Diámetro del monofilamento: 7 μm
 Masa por unidad de longitud: 0,8 g/m
 Peso específico: 1,8
 Resistencia a la tracción: 4600 MPa
 Módulo elástico de tracción: 220 GPa

15

Ejemplo de Referencia 2 (Resina termoendurecible (resina epoxídica (1)))

20

Una resina epoxídica (1) se preparó usando 40 partes en masa de "jER (marca registrada)" 1007 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), 20 partes en masa de "jER (marca registrada)" 630 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), 40 partes en masa de "EPICLON (marca registrada)" 830 (fabricado por DIC Corporation), DIC7 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) como agente de curado en una cantidad de 0,9 equivalentes en términos de grupos de hidrógeno activo basándose en la cantidad de grupos epoxi en todos los componentes de la resina epoxídica y 2 partes en masa de DCMU99 (fabricado por HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) como acelerador de curado.

25

Ejemplo de Referencia 3 (Película de resina epoxídica)

30

Usando un recubridor de rodillo inverso, la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2 se aplicó sobre un papel de liberación para preparar películas de resina con masas por unidad de área de 37, 74 y 100 g/m², respectivamente.

Ejemplo de Referencia 4 (Material base de fibra de refuerzo: Banda de fibra de carbono (1))

35

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud predeterminada mediante un cortador de cartucho para preparar fibras de carbono picadas. Se preparó un líquido de dispersión que incluía agua y un tensioactivo (Polioxietilén Lauril Éter (nombre comercial), fabricado por NACALAI TESQUE, INC.) y que tenía una concentración del 0,1 % en masa y se produjo un material base para la fabricación de papel mediante un aparato de producción para materiales base para la fabricación de papel usando el líquido de dispersión y las fibras de carbono picadas. El aparato de producción incluye un recipiente cilíndrico como tanque de dispersión que incluye una llave de apertura en la parte inferior del recipiente y que tiene un diámetro de 1000 mm; y una sección de transporte lineal (ángulo de inclinación: 30 grados) que conecta el tanque de dispersión y un tanque de fabricación de papel. Un agitador se fija a una sección de apertura en la superficie superior del tanque de dispersión y las fibras de carbono picadas y el líquido de dispersión (medio de dispersión) pueden introducirse en el agitador a través de la sección de apertura. El tanque de fabricación de papel es un tanque que incluye un transportador de malla que tiene una superficie de fabricación de papel de 500 mm de ancho en la parte inferior y un transportador capaz de transportar un material base de fibra de carbono (material base de fabricación de papel) se conecta al transportador de malla. En la fabricación de papel, la concentración de fibra de carbono en el líquido de dispersión se ajustó para ajustar la masa por unidad de área, de manera que se preparó una banda de fibra de carbono (1) deseada (material base de fibra de refuerzo). La banda de fibra de carbono (1) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m²) tenía una relación de longitud de flexión F de 1,2, una dureza de flexión de 5 mN·cm a 25 °C y 4 mN·cm a 70 °C y una longitud media de fibra de 6,1 mm, y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de la banda de fibra de carbono (1) fue de 45,3 °.

40

45

50

55

Ejemplo de Referencia 5 (Material base de fibra de refuerzo: Banda de fibra de carbono (2))

60

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud predeterminada mediante un cortador de cartucho para preparar fibras de carbono picadas. Se preparó un líquido de dispersión que incluía agua y un tensioactivo (Polioxietilén Lauril Éter (nombre comercial), fabricado por NACALAI TESQUE, INC.) y que tenía una concentración del 0,1 % en masa y se produjo un material base para la fabricación de papel mediante un aparato de producción para materiales base para la fabricación de papel usando el líquido de dispersión y las fibras de carbono picadas. El aparato de producción incluye un recipiente cilíndrico como tanque de dispersión que incluye una llave de apertura en la parte inferior del recipiente y que tiene un diámetro de 1000 mm; y una sección de transporte lineal (ángulo de inclinación: 30 grados) que conecta el tanque de dispersión y un tanque de fabricación de papel. Un agitador se fija a una sección de apertura en la superficie superior del tanque de dispersión y las fibras de carbono picadas y el líquido de dispersión (medio de dispersión) pueden introducirse en el agitador a través de la sección de apertura. El

65

tanque de fabricación de papel es un tanque que incluye un transportador de malla que tiene una superficie de fabricación de papel de 500 mm de ancho en la parte inferior y un transportador capaz de transportar un material base de fibra de carbono (material base de fabricación de papel) se conecta al transportador de malla. En la fabricación de papel, la concentración de fibra de carbono en el líquido de dispersión se ajustó para ajustar la masa por unidad de área. Aproximadamente el 5 % en masa de una solución acuosa de alcohol polivinílico (KURARAY POVAL, fabricado por KURARAY CO., LTD) como aglutinante se depositó sobre el material base de fibra de carbono sometido a fabricación de papel y se secó en un horno de secado a 140 °C durante 1 hora para preparar una banda de fibra de carbono (2) deseada (material base de fibra de refuerzo). La banda de fibra de carbono (2) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m²) tenía una relación de longitud de flexión F de 1,4, una dureza de flexión de 40 mN•cm a 25 °C y 25 mN•cm a 70 °C y una longitud media de fibra de 5,8 mm, y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de la banda de fibra de carbono (2) fue de 47,3 °.

Ejemplo de Referencia 6 (Material base de fibra de refuerzo: Banda de fibra de carbono (3))

Las fibras de carbono obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 se cortaron a una longitud predeterminada mediante un cortador de cartucho para preparar fibras de carbono picadas. Se preparó un líquido de dispersión que incluía agua y un tensioactivo (Polioxietilén Lauril Éter (nombre comercial), fabricado por NACALAI TESQUE, INC.) y que tenía una concentración del 0,1 % en masa y se produjo un material base para la fabricación de papel mediante un aparato de producción para materiales base para la fabricación de papel usando el líquido de dispersión y las fibras de carbono picadas. El aparato de producción incluye un recipiente cilíndrico como tanque de dispersión que incluye una llave de apertura en la parte inferior del recipiente y que tiene un diámetro de 1000 mm; y una sección de transporte lineal (ángulo de inclinación: 30 grados) que conecta el tanque de dispersión y un tanque de fabricación de papel. Un agitador se fija a una sección de apertura en la superficie superior del tanque de dispersión y las fibras de carbono picadas y el líquido de dispersión (medio de dispersión) pueden introducirse en el agitador a través de la sección de apertura. El tanque de fabricación de papel es un tanque que incluye un transportador de malla que tiene una superficie de fabricación de papel de 500 mm de ancho en la parte inferior y un transportador capaz de transportar un material base de fibra de carbono (material base de fabricación de papel) se conecta al transportador de malla. En la fabricación de papel, la concentración de fibra de carbono en el líquido de dispersión se ajustó para ajustar la masa por unidad de área. Aproximadamente el 15 % en masa de una solución acuosa de alcohol polivinílico (KURARAY POVAL, fabricado por KURARAY CO., LTD) como aglutinante se depositó sobre el material base de fibra de carbono sometido a fabricación de papel y se secó en un horno de secado a 140 °C durante 1 hora para preparar una banda de fibra de carbono (3) deseada (material base de fibra de refuerzo). La banda de fibra de carbono (3) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m²) tenía una dureza de flexión de 200 mN•cm a 25 °C y 60 mN•cm a 70 °C y una longitud media de fibra de 5,9 mm, y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de la banda de fibra de carbono (3) fue de 44,2 °.

Ejemplo de Referencia 7 (Material base de fibra de refuerzo: Lámina de fibra de carbono (1))

El haz de fibras de carbono obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 se cortó a una longitud de 25 mm mediante un cortador de cartucho para preparar una lámina de fibra de carbono (material base de fibra de refuerzo). El proceso de preparación incluye las siguientes etapas.

(1) Un haz de fibras de carbono que tiene una longitud de 25 mm se deja caer uniformemente desde una altura de 20 cm y se dispersa. (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²).

(2) Aproximadamente el 5 % en masa de una solución acuosa de alcohol polivinílico (KURARAY POVAL, fabricado por KURARAY CO., LTD) se depositó como aglutinante y se secó en un horno de secado a 140 °C durante 1 hora para preparar una lámina de fibra de carbono (1) deseada.

La lámina de fibra de carbono (1) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m²) tenía una relación de longitud de flexión F de 3,1 y una longitud media de fibra de 25 mm, y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de la lámina de fibra de carbono (1) fue de 65,1 °.

Ejemplo de Referencia 8 (Material base de fibra de refuerzo: Lámina de fibra de carbono (2))

El haz de fibras de carbono obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 se cortó a una longitud de 25 mm mediante un cortador de cartucho para preparar una lámina de fibra de carbono (material base de fibra de refuerzo). El proceso de preparación incluye las siguientes etapas.

(1) Un haz de fibras de carbono que tiene una longitud de 25 mm se deja caer uniformemente desde una altura de 40 cm y se dispersa (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²).

(2) Aproximadamente el 5 % en masa de una solución acuosa de alcohol polivinílico (KURARAY POVAL, fabricado por KURARAY CO., LTD) se depositó como aglutinante y se secó en un horno de secado a 140 °C durante 1 hora para preparar una lámina de fibra de carbono (2) deseada.

La lámina de fibra de carbono (2) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m²) tenía una relación de longitud de flexión F de 1,8, una dureza de flexión de 60 mN•cm a 25 °C y 40 mN•cm a 70 °C y una longitud media de

fibra de 25 mm, y el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de la lámina de fibra de carbono (2) fue de 37,1 °.

Ejemplo de Referencia 9 (Material de suministro de resina (1))

5 La banda de fibra de carbono (1) obtenida en el Ejemplo de Referencia 4 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (1). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

10 (1) Aproximadamente 1000 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre la banda (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 4.
(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

15 El peso por unidad de área de fibras de carbono fue de 100 g/m², el contenido de volumen de fibra fue del 5 %, el contenido de peso de fibra fue del 9 % y el espesor fue de 1,1 mm. Se midió el factor de contracción de moldeo de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina (1) y el resultado mostró que la relación de factor de contracción de moldeo P fue de 1,3 y la relación de módulo elástico de flexión E fue de 1,3.

Ejemplo de Referencia 10 (Material de suministro de resina (2))

20 La banda de fibra de carbono (2) obtenida en el Ejemplo de Referencia 5 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (2). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

25 (1) Aproximadamente 1200 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre la banda (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 5.
(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

30 El peso por unidad de área de fibras de carbono fue de 100 g/m², el contenido de volumen de fibra fue del 4 %, el contenido de peso de fibra fue del 8 % y el espesor fue de 1,4 mm. Se midió el factor de contracción de moldeo de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina (2) y el resultado mostró que la relación de factor de contracción de moldeo P fue de 1,5 y la relación de módulo elástico de flexión E fue de 1,4.

Ejemplo de Referencia 11 (Material de suministro de resina (3))

35 La banda de fibra de carbono (3) obtenida en el Ejemplo de Referencia 6 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (3). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

40 (1) Aproximadamente 1850 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre la banda (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 6.
(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

45 El peso por unidad de área de fibras de carbono fue de 100 g/m², el contenido de volumen de fibra fue del 3 %, el contenido de peso de fibra fue del 5 % y el espesor fue de 2,1 mm.

Ejemplo de Referencia 12 (Material de suministro de resina (4))

50 La lámina de fibra de carbono (1) obtenida en el Ejemplo de Referencia 7 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (4). El proceso de impregnación incluye las siguientes etapas.

55 (1) Aproximadamente 200 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre la lámina de fibra de carbono (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 7.
(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

60 El contenido de volumen de fibra fue del 22 %, el contenido de peso de fibra fue del 34 % y el espesor fue de 0,3 mm. Se midió el factor de contracción de moldeo de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina (4) y el resultado mostró que la relación de factor de contracción de moldeo P fue de 5 y la relación de módulo elástico de flexión E fue de 2,5.

Ejemplo de Referencia 13 (Material de suministro de resina (5))

65 La lámina de fibra de carbono (2) obtenida en el Ejemplo de Referencia 8 se impregnó con la resina epoxídica (1) preparada en el Ejemplo de Referencia 2, de manera que se preparó un material de suministro de resina (5). El proceso

de impregnación incluye las siguientes etapas.

(1) Aproximadamente 200 g/m² de la película de resina epoxídica (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se dispone sobre la lámina de fibra de carbono (tamaño: 10 x 10 cm²) obtenido en el Ejemplo de Referencia 7.

(2) El calentamiento se realiza a 0,1 MPa y 70 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

El contenido de volumen de fibra fue del 21 %, el contenido de peso de fibra fue del 33 % y el espesor fue de 0,3 mm. Se midió el factor de contracción de moldeo de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina (5) y el resultado mostró que la relación de factor de contracción de moldeo P fue de 1,7 y la relación de módulo elástico de flexión E fue de 1,8.

Los criterios de evaluación de la deformación del artículo moldeado en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son como se indican a continuación. Una muestra que tenía una relación de deformación del 0,5 % o más se evaluó como que tenía deformación y una muestra que tenía una relación de deformación inferior al 0,5 % se evaluó como que no tenía deformación, midiéndose la relación de deformación de acuerdo con la norma JIS K6911 (2006). Los criterios de evaluación de las arrugas en el artículo moldeado son como se indican a continuación. Una muestra que tenía una altura máxima Rz de 50 µm o más se evaluó como que tenía arrugas y una muestra que tenía una altura máxima Rz de menos de 50 µm se evaluó como que no tenía arrugas, midiéndose la altura máxima Rz de acuerdo con la norma JIS B0601 (2001).

(Ejemplo 1)

Se preparó una placa plana usando el material de suministro de resina (1) obtenido en el Ejemplo de Referencia 9 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

(1) El material de suministro de resina (1) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 200 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²) se prepara superponiendo dos materiales de suministro de resina uno sobre el otro de manera que el eje X de un material de suministro de resina (1) coincida con el eje Y del otro material de suministro de resina (1).

(2) Se dispone una capa de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina obtenido (1).

(3) El laminado de la etapa (2) se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos usando una máquina de prensado.

(4) El laminado se presuriza a 1 MPa.

(5) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 2, se obtuvo un artículo moldeado que no tenía deformación.

(Ejemplo 2)

Se preparó una placa plana usando el material de suministro de resina (2) obtenido en el Ejemplo de Referencia 10 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

(1) El material de suministro de resina (2) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 200 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²) se prepara superponiendo dos materiales de suministro de resina uno sobre el otro de manera que el eje X de un material de suministro de resina (2) coincida con el eje Y del otro material de suministro de resina (2).

(2) Se dispone una capa de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina obtenido (2).

(3) El laminado de la etapa (2) se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos usando una máquina de prensado.

(4) El laminado se presuriza a 1 MPa.

(5) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 2, se obtuvo un artículo moldeado que no tenía deformación.

(Ejemplo 3)

Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 50 mm usando el material de suministro de resina (1) obtenido en el Ejemplo de Referencia 9 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²).

(1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro

ES 2 762 974 T3

de resina (1) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²).

(2) El laminado en la etapa (1) se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 50 mm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.

(3) El laminado se presuriza a 1 MPa.

5 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 3, el artículo moldeado no tenía arrugas en la porción de la capa superficial.

10 (Ejemplo 4)

Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 50 mm usando el material de suministro de resina (2) obtenido en el Ejemplo de Referencia 10 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²).

15 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (2) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²).

(2) El laminado en la etapa (1) se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 50 mm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.

20 (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.

(4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 3, el artículo moldeado no tenía arrugas en la porción de la capa superficial.

25

(Ejemplo Comparativo 1)

Se preparó una placa plana usando el material de suministro de resina (4) obtenido en el Ejemplo de Referencia 12 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

30

(1) El material de suministro de resina (4) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 200 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²) se prepara superponiendo dos materiales de suministro de resina uno sobre el otro de manera que el eje X de un material de suministro de resina (4) coincida con el eje Y del otro material de suministro de resina (4).

35 (2) Se dispone una capa de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina obtenido (4).

(3) El laminado de la etapa (2) se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos usando una máquina de prensado.

(4) El laminado se presuriza a 1 MPa.

40 (5) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 2, el artículo moldeado tenía deformación.

45

(Ejemplo Comparativo 2)

Se preparó una placa plana usando el material de suministro de resina (5) obtenido en el Ejemplo de Referencia 13 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²). El proceso de moldeo incluye las siguientes etapas.

50

(1) El material de suministro de resina (5) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 200 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²) se prepara superponiendo dos materiales de suministro de resina uno sobre el otro de manera que el eje X de un material de suministro de resina (5) coincida con el eje Y del otro material de suministro de resina (5).

55 (2) Se dispone una capa de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina obtenido (5).

(3) El laminado de la etapa (2) se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos usando una máquina de prensado.

(4) El laminado se presuriza a 1 MPa.

60 (5) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 2, el artículo moldeado tenía deformación.

65

(Ejemplo Comparativo 3)

Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 50 mm usando

el material de suministro de resina (3) obtenido en el Ejemplo de Referencia 11 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²).

- 5 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (3) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²).
- (2) El laminado en la etapa (1) se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 50 mm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
- (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
- 10 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 3, el artículo moldeado tenía arrugas en la capa superficial.

(Ejemplo Comparativo 4)

- 15 Se preparó un artículo moldeado que tenía una forma de superficie curva con un radio de curvatura de 50 mm usando el material de suministro de resina (5) obtenido en el Ejemplo de Referencia 13 y un tejido seco (tela fabricada por Toray Industries, Inc., grado: CO6343B, tejido liso, peso por unidad de área de fibras de carbono: 198 g/m²).

- 20 (1) Se disponen dos capas de tejido seco sobre cada una de las superficies frontal y posterior del material de suministro de resina (5) (peso por unidad de área de fibras de carbono: 100 g/m², tamaño: 13,8 x 13,8 cm²).
- (2) El laminado en la etapa (1) se dispone en un molde de metal que tiene una forma curva con un radio de curvatura de 50 mm y se precalienta a presión cero y 70 °C durante aproximadamente 10 minutos.
- (3) El laminado se presuriza a 1 MPa.
- 25 (4) El laminado se calienta a 150 °C a una velocidad de 3 °C/minuto y después se mantiene durante 40 minutos para que se cure.

Como se muestra en la Tabla 3, el artículo moldeado tenía arrugas en la capa superficial.

[Tabla 2]

	Material de suministro de resina													
	Ejemplo de Referencia	Relación de factor de contracción de moldeado P	Relación de módulo elástico de flexión E	Espesor del material de suministro de resina (mm)	V _{fi} (%)	Material base de fibra de refuerzo					Resina termoendurecible		Artículo moldeado	
						Ejemplo de Referencia	Relación de longitud de flexión F	Promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y (grados)	Tipo de fibra	Peso por unidad de área de las fibras (g/m ²)	Longitud de fibra (mm)	Tipo de resina		Peso por unidad de área (g/m ²)
Ejemplo 1	9	1,3	1,3	1,1	5	4	1,2	45,3	FC	100	6,1	Epoxi	1000	No deformado
Ejemplo 2	10	1,5	1,4	1,4	4	5	1,4	47,3	FC	100	5,8	Epoxi	1200	No deformado
Ejemplo Comparativo 1	12	5	2,5	0,3	22	7	3,1	65,1	FC	100	25	Epoxi	200	Deformado
Ejemplo Comparativo 2	13	1,7	1,8	0,3	21	8	1,8	37,1	FC	100	25	Epoxi	200	Deformado

[Tabla 3]

		Material de suministro de resina												
Ejemplo de Referencia	Ejemplo de Referencia	Material base de fibra de refuerzo						Resina termoendurecible				Espesor del material de suministro de resina (mm)	Vf (%)	Artículo moldeado
		Dureza de flexión (mN•cm)		Promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y (grados)	Tipo de fibra	Peso por unidad de área de las fibras (g/m ²)	Longitud de fibra (mm)	Tipo de resina		Peso por unidad de área (g/m ²)				
25 °C	70 °C													
Ejemplo 3	9	4	5	4	45,3	FC	100	6,1	Epoxi	1000	1,1	5	No arrugado	
Ejemplo 4	10	5	40	25	47,3	FC	100	5,8	Epoxi	1200	1,4	4	No arrugado	
Ejemplo Comparativo 3	11	6	200	60	44,2	FC	100	5,9	Epoxi	1850	2,1	3	Arrugado	
Ejemplo Comparativo 4	13	8	60	40	37,1	FC	100	25	Epoxi	200	0,3	21	Arrugado	

Aplicabilidad industrial

5 Un material de suministro de resina de la presente invención y un método para producir una resina reforzada con fibra usando el material de suministro de resina se usan adecuadamente en aplicaciones deportivas, aplicaciones industriales generales y aplicaciones aeroespaciales. Más específicamente, las aplicaciones industriales generales incluyen elementos de dispositivos electrónicos y materiales de reparación/refuerzo, tales como materiales estructurales y materiales subestructurales para automóviles, embarcaciones, molinos de viento, etc., materiales de techo y cajas (carcasas) para bandejas de CI y ordenadores personales portátiles. Las aplicaciones aeroespaciales incluyen materiales estructurales y materiales subestructurales para aviones, cohetes y satélites artificiales.

10

Descripción de los signos de referencia

- 15 1: Material de suministro de resina
2: Material de base
3: Preforma

REIVINDICACIONES

1. Un material de suministro de resina que se usa para el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión de una resina reforzada con fibra, comprendiendo el material de suministro de resina un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible, en el que una tensión de ruptura por tracción del material base de fibra de refuerzo es del 1 % o más a la siguiente temperatura T, y/o una resistencia a la tracción del material base de fibra de refuerzo es de 0,5 MPa o más a la siguiente temperatura T.
Temperatura T: temperatura a la que la viscosidad de la resina termoendurecible es mínima en el calentamiento de la resina termoendurecible a una velocidad de elevación de temperatura de 1,5 °C/minuto desde 40 °C.
2. El material de suministro de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en un plano ortogonal al plano X-Y de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo está dentro del intervalo de 5 a 85 grados.
3. El material de suministro de resina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que un promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo es de 5 grados o más.
4. Un material de suministro de resina que se usa para el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión de una resina reforzada con fibra, comprendiendo el material de suministro de resina un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible, en el que una relación de factor de contracción de moldeo P expresada por la siguiente fórmula (I) está dentro del intervalo de 1 a 1,5.

$$P = P_{MÁX}/P_{MÍN...} \text{ (I)}$$

$$P_{MÁX}$$
: factor de contracción de moldeo máximo del material de suministro de resina

$$P_{MÍN}$$
: factor de contracción de moldeo mínimo de material de suministro de resina
5. El material de suministro de resina de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el material base de fibra de refuerzo tiene una dureza de flexión de 30 mN•cm o menos a 70 °C.
6. El material de suministro de resina de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que una relación de longitud de flexión F del material base de fibra de refuerzo como se expresa mediante la siguiente fórmula (II) está dentro del intervalo de 1 a 1,5.

$$F = F_{MÁX}/F_{MÍN...} \text{ (II)}$$

$$F_{MÁX}$$
: longitud de flexión máxima del material base de fibra de refuerzo

$$F_{MÍN}$$
: longitud de flexión mínima del material base de fibra de refuerzo
7. Un material de suministro de resina que se usa para el moldeo a presión o el moldeo por vacío y presión de una resina reforzada con fibra, comprendiendo el material de suministro de resina un material base de fibra de refuerzo y una resina termoendurecible, en el que el material de suministro de resina cumple cualquiera de los siguientes requisitos.
 Requisito 1: una dureza de flexión del material base de fibra de refuerzo a 25 °C es de 50 mN•cm o menos. Requisito 2: una relación de longitud de flexión F del material base de fibra de refuerzo está dentro del intervalo de 1 a 1,5, expresándose la relación de longitud de flexión F mediante la siguiente fórmula (III):

$$F = F_{MÁX}/F_{MÍN...} \text{ (III)}$$

$$F_{MÁX}$$
: longitud de flexión máxima del material base de fibra de refuerzo

$$F_{MÍN}$$
: longitud de flexión mínima del material base de fibra de refuerzo
 Requisito 3: una relación de módulo elástico de flexión E de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina está dentro del intervalo de 1 a 1,5, expresándose la relación de módulo elástico de flexión E mediante la siguiente fórmula (IV):

$$E = E_{MÁX}/E_{MÍN...} \text{ (IV)}$$

$$E_{MÁX}$$
: módulo elástico de flexión máximo del producto curado del material de suministro de resina

$$E_{MÍN}$$
: módulo elástico de flexión mínimo del producto curado del material de suministro de resina
8. El material de suministro de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que una relación de módulo elástico de flexión E de un producto curado obtenido curando el material de suministro de resina está dentro del intervalo de 1 a 1,5, expresándose la relación de módulo elástico de flexión E mediante la siguiente fórmula (IV).

$$E = E_{MÁX}/E_{MÍN...} \text{ (IV)}$$

$$E_{MÁX}$$
: módulo elástico de flexión máximo del producto curado del material de suministro de resina

$$E_{MÍN}$$
: módulo elástico de flexión mínimo del producto curado del material de suministro de resina
9. El material de suministro de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el promedio de los ángulos de orientación bidimensional de la fibra en el plano X-Y de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo está dentro del intervalo de 30 a 60 grados.
10. El material de suministro de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la fibra

de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo es al menos una seleccionada entre una fibra de vidrio, una fibra de carbono, una fibra de aramida y una fibra metálica.

5 11. El material de suministro de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una longitud media de fibra de las fibras de refuerzo en el material base de fibra de refuerzo está dentro del intervalo de 0,1 a 100 mm.

10 12. Una preforma que comprende el material de suministro de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y un material base.

13. Una preforma que comprende el material de suministro de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y al menos un material base seleccionado entre un material base en forma de lámina, un material base en forma de tela y un material base poroso.

15 14. La preforma de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en la que el material base es al menos uno seleccionado entre un material base tejido, un material base unidireccional y un material base mate compuesto cada uno por fibras de refuerzo.

20 15. Un método para producir una resina reforzada con fibra, comprendiendo el método la etapa de moldear una resina reforzada con fibra calentando y presurizando la preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 para suministrar una resina termoendurecible del material de suministro de resina al material base.

FIG. 1

