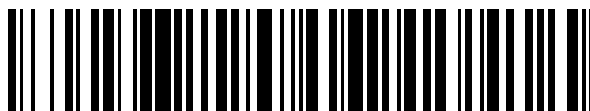


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 463**

51 Int. Cl.:

**B29C 70/54** (2006.01)

**B29C 35/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2012 PCT/EP2012/059227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012 WO12159977**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2012 E 12730162 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 2709833**

54 Título: **Moldeo de materiales compuestos reforzados con fibras**

30 Prioridad:

**20.05.2011 AT 7342011**

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

**21.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOSER, JOHANNES;  
KARNER, UWE y  
PERRILLAT-COLLOMB, PASCAL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 788 463 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**

Moldeo de materiales compuestos reforzados con fibras

5 La presente invención se refiere a un método de moldeo de un artículo moldeado.

**INTRODUCCIÓN**

10 Los materiales de moldeo compuestos comprenden generalmente un material de refuerzo que es comúnmente un material fibroso y un material de resina. Los materiales de moldeo pueden comprender un material de refuerzo fibroso que puede estar impregnado con una resina (material preimpregnado). Los materiales de moldeo se apilan en una o más capas en un molde para formar una pieza moldeada de estructura compuesta que se cura posteriormente para formar un producto o un artículo. El material de resina puede ser un plástico termoendurecible, también conocido como material termoestable. Un material termoestable es un material polimérico que se cura de manera irreversible.

15 El material puede curarse habitualmente a temperaturas ambientales que oscilan normalmente entre -20°C y 30°C, pero el tiempo para que el material avance hasta el curado total a estas temperaturas es largo, oscilando normalmente entre una hora y varios días o incluso semanas o meses. Esto no es deseable para la fabricación comercial de productos moldeados compuestos. Por tanto, las reacciones de curado se potencian para disminuir el tiempo de moldeo aumentando la energía del material a través de calentamiento (generalmente por encima de 40°C) o irradiación tal como procesamiento por haz de electrones.

20 La reacción de curado es una reacción exotérmica. Para controlar la reacción, el aporte de energía se lleva a cabo normalmente en dos o más fases para impedir una reacción exotérmica fuera de control en la pieza moldeada que daría como resultado propiedades mecánicas pobres del artículo moldeado. Si el aporte de energía es en forma de calentamiento para aumentar la temperatura de la pieza moldeada, entonces normalmente en la primera fase de procesamiento, se aumenta la temperatura a lo largo del tiempo hasta un primer nivel deseado y se mantiene constante durante un periodo de tiempo (conocido como fase de permanencia o periodo de permanencia). Siguiendo al primer periodo de permanencia, la temperatura se aumenta adicionalmente hasta un segundo nivel y se mantiene constante a lo largo del tiempo (segunda fase de permanencia). El aumento de temperatura y la permanencia posterior pueden repetirse adicionalmente dependiendo de las propiedades de la pieza moldeada.

25 Por tanto, un procesamiento convencional requiere un largo tiempo para procesar una pieza moldeada. Esto convierte la producción de piezas moldeadas compuestas que contienen resinas termoestables en menos adecuada para la fabricación a una escala comercial grande.

30 Además, el procesamiento de piezas moldeadas es generalmente complicado y requiere mucha experiencia y equipos para controlar el aporte de energía o la temperatura de la pieza moldeada durante el curado. A menudo, además de equipos de control de calentamiento y temperatura, la pieza moldea también se somete a presión para garantizar un empapado adecuado del material de refuerzo por parte del material de resina.

35 El documento DE102006023865 da a conocer la producción de un componente reforzado con fibras que implica (a) formar una primera pila de varias capas de material fibroso, añadir material de matriz endurecible y endurecer al menos parcialmente, tras y/o durante la compactación de la pila; (b) apilar y compactar varias capas de las primeras pilas endurecidas parcialmente para formar una segunda pila; y (c) unir una pila formada en la etapa (a) con una pila suprayacente formada en la etapa (b). El documento DE102006023865 también da a conocer una variante del proceso, que implica (a) formar una primera pila de varias capas de material preimpregnado, compactar y endurecer al menos parcialmente; (b) apilar y compactar varias capas de las primeras pilas endurecidas parcialmente para formar una segunda pila; y (c) unir una pila formada en la etapa (a) con una pila suprayacente formada en la etapa (b).

40 La presente invención pretende obviar o al menos mitigar los problemas descritos anteriormente y/o proporcionar mejoras en general.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

45 Según la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo moldeado tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

50 En una realización de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo moldeado que comprende:

55 a) proporcionar un material de moldeo que comprende un material de refuerzo fibroso, un primer material de resina y un segundo material de resina, estando el primer material de resina curado al menos parcialmente; seguido de

b) proporcionar el material de moldeo en relación con un molde para formar una pieza moldeada; y

c) procesar en el molde la pieza moldeada para formar el artículo moldeado calentando hasta una temperatura de curado y manteniendo la pieza moldeada a una temperatura de permanencia en una fase de permanencia,

5 caracterizado porque la temperatura de permanencia es mayor que la temperatura de permanencia requerida para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado, la fase de permanencia es más corta que la fase de permanencia requerida para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado, y el aporte de energía para procesar la pieza moldeada para formar el artículo moldeado es menor que el aporte de energía requerido para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado.

15 Esto da como resultado un aporte de energía reducido para procesar la pieza moldeada, lo que a su vez posibilita un procesamiento más rápido. Además, como parte del procesamiento se lleva a cabo durante la fabricación del material de moldeo, el procesamiento de la pieza moldeada se simplifica y es más eficiente. Esto reduce los costes de moldeo y también reduce a su vez el tiempo para producir artículos moldeados.

20 También se da a conocer un método de fabricación de un material de moldeo que comprende proporcionar un material de refuerzo fibroso, un primer material de resina y un segundo material de resina, estando los respectivos materiales de resina en contacto con dicho material de refuerzo fibroso, y; procesar al menos parcialmente el primer material de resina.

25 El primer material de resina se procesa parcialmente para curar en parte el material o se procesa completamente para dar un material curado antes de situar el material de moldeo en relación con un molde. Esto reduce a su vez el aporte de energía para procesar el material de moldeo cuando el material se procesa en un molde para formar un artículo moldeado, y disminuye el tiempo global para procesar la pieza moldeada para que se cure.

30 Se da a conocer además un material de refuerzo fibroso, un primer material de resina y un segundo material de resina, estando los respectivos materiales de resina en contacto con dicho material de refuerzo fibroso, estando el primer material de resina procesado al menos parcialmente.

35 En una realización preferida, el material de refuerzo fibroso está impregnado con los respectivos materiales de resina y el primer y segundo material de resina comprenden la misma resina. El material de refuerzo fibroso puede comprender una primera capa que comprende el primer material de resina y una segunda capa que comprende el segundo material de resina.

40 La primera y segunda capa pueden combinarse preferiblemente para formar el material de moldeo. En una realización preferida, la primera capa está curada completamente y se combina con una segunda capa no curada para formar el material de moldeo.

45 En otra realización, el material de moldeo puede comprender una capa fibrosa que comprende un primer material de resina curado parcialmente o curado totalmente y un segundo material de resina no curado o no curado parcialmente.

50 El aporte de energía para procesar la pieza moldeada para formar el artículo moldeado es menor que el aporte de energía requerido para procesar el artículo moldeado a partir de un material de moldeo que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en el que el primer material de resina no está procesado.

El material de moldeo puede estar adaptado para el procesamiento en una única fase de permanencia de temperatura.

55 El material de moldeo puede conformarse u orientarse antes de su aplicación en el molde. Esto proporciona conformidad del material a la superficie de molde.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

60 Tal como se comentó previamente, los materiales de moldeo comprenden un material de refuerzo y un material de resina. El material de moldeo se cura para formar un artículo moldeado. El proceso de curado transforma la resina a partir de una sustancia de plástico mediante un proceso de reticulación. Se añaden energía y/o catalizadores que provocan que las cadenas moleculares reaccionen en sitios químicamente activos enlazándose para dar una estructura tridimensional, rígida. El proceso de reticulación forma una molécula con un peso molecular mayor, dando como resultado un material con un punto de fusión mayor. Durante la reacción, el peso molecular aumenta hasta un punto, de modo que el punto de fusión es mayor que la temperatura ambiental circundante, y el material se convierte en un material sólido. Un recalentamiento incontrolado del material da como resultado que se alcance la temperatura

de descomposición antes de que se obtenga el punto de fusión. Por tanto, un material termoestable no puede fundirse y volver a conformarse después de curarse. El material de moldeo puede formar un conjunto de moldeo de uno o más materiales de moldeo.

5 En una pieza moldeada o un conjunto que comprende una o más capas de material preimpregnado, la liberación exotérmica de energía durante el curado puede ser significativa, especialmente en el centro de la pieza moldeada. Esto puede dar como resultado un sobrecalentamiento de la pieza moldeada, lo que puede ser problemático si el molde no puede exponerse a altas temperaturas. El uso de una o más capas de material curado podría reducir significativamente la liberación de energía exotérmica.

10 El aporte de energía mediante calentamiento se lleva a cabo normalmente en una primera fase de curado de temperatura constante o primera fase de permanencia seguida de una segunda fase de curado de temperatura constante o segunda fase de permanencia y fases posteriores, con lo que la temperatura en la segunda o fases posteriores es o bien mayor o bien menor que en la fase anterior. Esto convierte el curado del material compuesto en un proceso que requiere mucho tiempo, lo que hace que el proceso sea menos adecuado para la fabricación en gran volumen de piezas moldeadas grandes.

En un aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo moldeado que comprende:

- 20 a) proporcionar un material de moldeo que comprende un material de refuerzo fibroso, un primer material de resina y un segundo material de resina, estando el primer material de resina curado al menos parcialmente; seguido de
- b) proporcionar el material de moldeo en relación con un molde para formar una pieza moldeada; y
- 25 c) procesar en el molde la pieza moldeada para formar el artículo moldeado calentando hasta una temperatura de curado y manteniendo la pieza moldeada a una temperatura de permanencia en una fase de permanencia,

30 caracterizado porque la temperatura de permanencia es mayor que la temperatura de permanencia requerida para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado, la fase de permanencia es más corta que la fase de permanencia requerida para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado, y el aporte de energía para procesar la pieza moldeada para formar el artículo moldeado es menor que el aporte de energía requerido para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado.

La presente invención posibilita el curado térmico de una sola fase que mejora la eficiencia y velocidad de procesamiento de la pieza moldeada. Esto se consigue en gran medida porque la pieza moldeada tiene una liberación reducida de energía exotérmica o calor exotérmico durante el curado ya que la pieza moldeada incluye capas de material preimpregnado curado o curado en parte antes del curado.

40 En una realización, el material de moldeo puede comprender una capa fibrosa que comprende un primer material de resina curado parcialmente, en el que el grado de curado parcial del primer material de resina da como resultado una disminución en la pegajosidad en comparación con el segundo material de resina. La pegajosidad del primer material de resina puede ser menor que la pegajosidad del segundo material de resina. La pegajosidad del material de resina puede determinarse mediante la prueba de la pendiente y la bola. La prueba de la pendiente y la bola se lleva a cabo montando una capa de resina de 1 mm de grosor sobre una superficie plana. La superficie se inclina a un ángulo de 45 grados. Se sitúa una bola de acero de un peso de 50 g y se mide la superficie y el tiempo para que la bola se desplace a lo largo de una distancia de 50 cm. Este tiempo es una medida de la pegajosidad de la resina.

50 La resina epoxi usada en la preparación del material preimpregnado tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi (EEW, *Epoxy Equivalent Weight*) en el intervalo de desde 150 hasta 1500, preferiblemente una alta reactividad tal como un EEW en el intervalo de desde 200 hasta 500 y la composición de resina comprende la resina y un acelerador o agente de curado. Las resinas epoxi adecuadas pueden comprender mezclas de dos o más resinas epoxi seleccionadas de resinas epoxi monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales.

60 Las resinas epoxi difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas a base de: diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A (opcionalmente bromado), epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldelido, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, diglicidil éter de dietilenglicol, resinas epoxi aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, ésteres glicidílicos o cualquier combinación de los mismos.

65 Las resinas epoxi difuncionales pueden seleccionarse de diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidildihidroxi-naftaleno, o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir aquellas a base de epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidilaminas alifáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de los mismos. Resinas epoxi trifuncionales adecuadas están disponibles de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con los nombres comerciales MY0500 y MY0510 (triglicidil-para-aminofenol) y MY0600 y MY0610 (triglicidil-meta-aminofenol). El triglicidil-meta-aminofenol también está disponible de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con el nombre comercial ELM-120.

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

La composición de resina epoxi también comprende preferiblemente uno o más agentes de curado a base de urea y se prefiere usar desde el 0,5 hasta el 10% en peso basado en el peso de la resina epoxi de un agente de curado, más preferiblemente del 1 al 8% en peso, más preferiblemente del 2 al 8% en peso. Los materiales a base de urea preferidos son la gama de materiales disponibles con el nombre comercial Urone<sup>®</sup>. Además de un agente de curado, un acelerador adecuado tal como un agente de curado a base de amina latente, tal como dicianopoliamida (DICY).

La viscosidad compleja de una resina puede obtenerse usando un reómetro para aplicar una oscilación a la resina. A partir de esto se deriva el módulo complejo  $G^*$ , si se conoce la oscilación compleja que se aplica al material (Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981).

En materiales viscoelásticos, la tensión y el esfuerzo estarán desfasados mediante un ángulo delta. Las contribuciones individuales que componen la viscosidad compleja se definen como  $G'$  (módulo de almacenamiento) =  $G^* \times \cos(\delta)$ ;  $G''$  (módulo de pérdida) =  $G^* \times \sin(\delta)$ . Esta relación se muestra en la Figura 8 del documento WO 2009/118536.

$G'$  se refiere a cómo de elástico es el material y define su rigidez.  $G''$  se refiere a cómo de viscoso es un material y define la humectación, y la respuesta de flujo no recuperable líquida del material.

Para un sólido puramente elástico (vidrioso o gomoso),  $G'' = 0$  y el delta de ángulo de fase es  $0^\circ$ , y para un líquido puramente viscoso,  $G' = 0$  y el delta de ángulo de fase es  $90^\circ$ .

Las propiedades viscoelásticas, es decir el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y la viscosidad compleja, de la resina usada en el material de moldeo de la presente invención pueden medirse usando un reómetro AR2000 de TA Instruments con placas de aluminio de 25 mm de diámetro desechables, llevándose a cabo con los siguientes parámetros: una prueba de oscilación a una temperatura decreciente que disminuye desde  $40^\circ\text{C}$  hasta  $-10^\circ\text{C}$  at  $2^\circ\text{C}/\text{mm}$  con un desplazamiento controlado de  $1 \times 10^{-4}$  radianes a una frecuencia de 1 Hz y un hueco de 1000 micrómetros.

El módulo de pérdida  $G''$  indica el comportamiento de flujo irreversible y también es deseable un material con un alto módulo de pérdida  $G''$  para impedir el flujo de tipo fluencia prematuro de la resina. Por tanto, la resina usada en el material de moldeo de la presente invención tiene un alto módulo de almacenamiento y un alto módulo de pérdida, y correspondientemente un alto módulo complejo, a una temperatura que corresponde a una temperatura de apilamiento típica, tal como temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ).

El material de resina tiene preferiblemente un delta de ángulo de fase tal que el valor de delta aumenta en al menos  $25^\circ\text{C}$  a lo largo de un intervalo de temperatura de desde 10 hasta  $25^\circ\text{C}$ . Opcionalmente, el valor del delta de ángulo de fase aumenta en un valor de desde 25 hasta  $70^\circ\text{C}$  a lo largo de un intervalo de temperatura de desde 10 hasta  $25^\circ\text{C}$ . Opcionalmente, el valor del delta de ángulo de fase entre el módulo complejo  $G^*$  y el módulo de almacenamiento  $G'$  aumenta en un valor de desde 35 hasta  $65^\circ\text{C}$  a lo largo de un intervalo de temperatura de desde 10 hasta  $25^\circ\text{C}$ .

Opcionalmente, el valor del delta de ángulo de fase es de no más de  $70^\circ$  y/o al menos  $50^\circ$  al menos un valor de dentro del intervalo de temperatura de desde 12,5 hasta  $25^\circ\text{C}$ .

En una realización, al menos una superficie de un primer material de resina curado parcialmente puede tener un ángulo de fase entre el módulo complejo  $G^*$  y el módulo de almacenamiento  $G'$ , experimentando el valor del ángulo de fase  $\delta$  una reducción de al menos  $1^\circ$  o  $4^\circ$  o  $5^\circ$  o  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ , o  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$  u  $80^\circ$  y/o combinaciones de uno cualquiera de los valores mencionados anteriormente en comparación con un segundo material no curado.

Tal como se explica más detalladamente más adelante, una resina no curada tiene un alto ángulo de fase, es decir hacia  $90^\circ$ , porque las resinas no curadas se comportan como líquidos viscosos y pueden presentar algo de pegajosidad (o adhesión superficial).

- 5 Las resinas curadas parcialmente tienen un menor ángulo de fase que una resina no curada, porque se comportan más como un sólido elástico, y tendrán una menor pegajosidad que una resina no curada.

10 En esta memoria descriptiva, las propiedades viscoelásticas, es decir el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y la viscosidad compleja, de la resina usada en los materiales preimpregnados de la presente invención se midieron a la temperatura de aplicación (es decir una temperatura de apilamiento de  $20^\circ\text{C}$ ) usando un reómetro AR2000 de TA Instruments con placas de aluminio de 25 mm de diámetro desechables. Las mediciones se llevaron a cabo con los siguientes parámetros: una prueba de oscilación a una temperatura decreciente que disminuye desde  $40^\circ\text{C}$  hasta  $-10^\circ\text{C}$  a  $2^\circ\text{C}/\text{mm}$  con un desplazamiento controlado de  $1 \times 10^{-4}$  radianes a una frecuencia de 1 Hz y un hueco de 1000 micrómetros.

15 En una realización, el material de moldeo puede comprender una capa fibrosa que comprende un primer material de resina curado parcialmente, pudiendo definirse el grado de curado parcial del primer material de resina mediante el aporte de energía requerido desde un estado no curado a un curado parcial  $\delta E$ , expresándose  $\delta E$  como porcentaje del aporte de energía total requerido para el curado total  $\Delta E$ . En una realización, el material de moldeo puede comprender una capa fibrosa que comprende un primer material de resina curado parcialmente, siendo el  $\delta E$  al menos el 1% o el 2% o el 5% o el 10% o el 20% o el 30% o el 50% de  $\Delta E$ , y/o cualquier intervalo formado a partir de los valores porcentuales mencionados anteriormente.

25 Por consiguiente, se da a conocer un material de moldeo en el que el material de resina tiene un módulo de almacenamiento  $G'$  de desde  $3 \times 10^5$  Pa hasta  $1 \times 10^8$  Pa y un módulo de pérdida  $G''$  de desde  $2 \times 10^6$  Pa hasta  $1 \times 10^8$  Pa. Preferiblemente, el material de resina tiene un módulo de almacenamiento  $G'$  de desde  $1 \times 10^6$  Pa hasta  $1 \times 10^7$  Pa, más preferiblemente desde  $2 \times 10^6$  Pa hasta  $4 \times 10^6$  Pa. Preferiblemente, el material de resina tiene un módulo de pérdida  $G''$  de desde  $5 \times 10^6$  Pa hasta  $1 \times 10^7$  Pa, más preferiblemente desde  $7 \times 10^6$  Pa hasta  $9 \times 10^6$  Pa. Preferiblemente, el material de resina tiene una viscosidad compleja de desde  $5 \times 10^5$  Pa hasta  $1 \times 10^7$  Pa.s, más preferiblemente desde  $7,5 \times 10^5$  Pa hasta  $5 \times 10^6$  Pa.s. Preferiblemente, el material de resina tiene una viscosidad compleja de desde  $1 \times 10^6$  Pa hasta  $2 \times 10^6$  Pa.s, más preferiblemente desde 5 hasta 30 Pa.s a  $80^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, el material de resina tiene una viscosidad de desde 10 hasta 25 Pa.s a  $80^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, el material de resina es una resina epoxi.

35 Hemos descubierto que las propiedades de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida mencionadas anteriormente permiten que los materiales de resina primero y/o segundo permanezcan en su sitio durante la manipulación, el almacenamiento y el apilamiento del material de moldeo hasta el inicio del procesamiento, cuando la pila laminada formada a partir del material de moldeo o conjunto de múltiples capas de material de moldeo se calienta hasta temperaturas de más de  $40^\circ\text{C}$  y se aplica una presión de vapor, incluso si se apilan múltiples láminas (pilas de 20, 30, 40, 60 o incluso más láminas).

40 El comportamiento del primer y/o segundo material de resina puede ser altamente viscoelástico a las temperaturas de apilamiento típicas usadas. La parte sólida elástica almacena energía de deformación como potencial elástico recuperable, mientras que un líquido viscoso fluye de manera irreversible bajo la acción de fuerzas externas.

45 Normalmente, la rigidez de la resina viscoelástica se caracteriza porque la resina presenta una alta respuesta reológica elástica. La reología de la resina se caracteriza por un módulo de almacenamiento  $G'$  de la resina, preferiblemente de entre  $3 \times 10^5$  Pa y  $1 \times 10^8$  Pa a  $20^\circ\text{C}$ , más preferiblemente desde  $1 \times 10^6$  Pa hasta  $1 \times 10^7$  Pa, aún más preferiblemente desde  $2 \times 10^6$  Pa hasta  $4 \times 10^6$  Pa.

50 En la fabricación de un elemento estructural en forma de un mástil o una viga usando el material o la estructura de moldeo de la presente invención, la resina tiene preferiblemente un alto módulo de pérdida  $G''$  de entre  $2 \times 10^6$  Pa y  $1 \times 10^8$  Pa a  $20^\circ\text{C}$ , más preferiblemente desde  $5 \times 10^6$  Pa hasta  $1 \times 10^7$  Pa, aún más preferiblemente desde  $7 \times 10^6$  Pa hasta  $9 \times 10^6$  Pa.

55 El material de resina tiene preferiblemente una alta viscosidad compleja a  $20^\circ\text{C}$  de desde  $5 \times 10^5$  Pa hasta  $1 \times 10^7$  Pa.s, más preferiblemente desde  $7,5 \times 10^5$  Pa hasta  $5 \times 10^6$  Pa.s, aún más preferiblemente desde  $1 \times 10^6$  Pa hasta  $2 \times 10^6$  Pa.s.

60 Además, tal como se ha establecido anteriormente, la viscosidad de la primera o segunda resina en el material de moldeo antes del curado es relativamente alta. Esto da como resultado que la resina presente propiedades de flujo bajas o incluso insignificantes antes de la fase de curado que se produce normalmente a temperaturas por encima de  $80^\circ\text{C}$ . El material de resina tiene preferiblemente una viscosidad de desde 5 hasta 30 Pa.s a  $80^\circ\text{C}$ , más preferiblemente desde 10 hasta 25 Pa.s a  $80^\circ\text{C}$ . V. La viscosidad de flujo de la resina durante el ciclo de curado (así normalmente temperaturas por encima de  $80^\circ\text{C}$ ) se midió usando un reómetro AR2000 de TA Instruments con placas de aluminio de 25 mm de diámetro desechables. La medición se llevó a cabo con los siguientes parámetros:

65

temperatura creciente de desde 30 hasta 130°C 2°C/mm con una tensión de cizallamiento de 3,259 Pa, hueco: 1000 micrómetros.

- 5 El material de moldeo puede fabricarse de diferentes maneras. En una realización, un material fibroso impregnado con resina (material fibroso preimpregnado con resina o "material preimpregnado") puede estar procesado en parte o procesado completamente hasta el curado. Este material puede combinarse con otra capa de material preimpregnado para formar el material de moldeo. En una realización preferida, el material de moldeo puede comprender una o más capas de material preimpregnado y/o material preimpregnado procesado parcialmente.
- 10 En una realización alternativa, el material de moldeo se fabrica a partir de un precursor de material preimpregnado que está procesado parcialmente o procesado completamente con respecto a una parte o zona de la superficie de material preimpregnado. De esta manera se produce un material de moldeo que comprende material de resina tanto procesado como no procesado.
- 15 En una realización preferida, durante el procesamiento o el procesamiento parcial del material de resina, el material de refuerzo fibroso se somete a esfuerzo o se pone bajo tensión para garantizar una disposición lineal de las fibras en el material de refuerzo fibroso. Esto potencia enormemente las propiedades mecánicas del artículo moldeado una vez que la pieza moldeada que contiene el material de moldeo se ha procesado y curado.
- 20 El uso del material de moldeo con una o más capas de refuerzo fibroso de material textil unidireccional mejora la alineación de las fibras. Las fibras mal alineadas son un problema significativo en laminados de materiales textiles unidireccionales de más de 600 gsm. El uso del material de moldeo en tales laminados mejora el rendimiento mecánico y la resistencia al cizallamiento interlaminar. Sorprendentemente, la resistencia al cizallamiento interlaminar de un laminado no se ve afectada adversamente con la inclusión de material de moldeo curado en parte o totalmente. Las mejoras del rendimiento mecánico en un laminado de este tipo compensan cualquier posible
- 25 disminución de adhesión interlaminar.

30 El material de moldeo puede proporcionarse en un rollo y suministrarse a fabricantes de artículos o productos moldeados. Preferiblemente, tras el montaje del material de moldeo en un rollo, el material se enfría o se refrigera para conservar la actividad de la resina y para prolongar la vida útil adicional de la pieza moldeada durante el transporte y el almacenamiento.

35 Normalmente, el material de moldeo está dotado de una o más capas de refuerzo fibroso. Las capas de refuerzo fibroso pueden estar impregnadas con resina, impregnadas parcialmente o incluso secas. Las capas de refuerzo fibroso independientes pueden estar hechas de los mismos o diferentes materiales.

40 El material de moldeo puede combinarse con una o más capas de refuerzo fibroso para formar un laminado, pudiendo estar las diferentes capas de refuerzo del laminado impregnadas con una primera y/o segunda resina y pudiendo estar curadas totalmente, parcialmente o no curadas.

45 El material de moldeo puede comprender múltiples capas de un material de refuerzo fibroso. Cada capa puede comprender un primer material de resina o un segundo material de resina y/o una combinación de los materiales de resina mencionados anteriormente. El material de refuerzo fibroso puede comprender un material de refuerzo fibroso unidireccional, o un material de refuerzo fibroso tejido, o un material de refuerzo fibroso no tejido y/o combinaciones de los mismos.

50 En una realización adicional, el material de moldeo puede comprender estopas fibrosas. Las estopas fibrosas pueden formar un refuerzo unidireccional o un refuerzo fibroso tejido o un refuerzo fibroso no tejido. El material de moldeo puede comprender múltiples capas. Las capas pueden comprender estopas unidireccionales, siendo las estopas de cada capa sustancialmente paralelas. Las dos capas pueden unirse mediante compresión de modo que las estopas unidireccionales estén todas en el mismo plano o sustancialmente en el mismo plano. También pueden combinarse una o más capas fibrosas adicionales con las capas unidas.

55 Las fibras de refuerzo pueden ser fibras sintéticas o naturales o cualquier otra forma de material o combinación de materiales que, en combinación con la composición de resina de la invención, forme un producto de material compuesto. La malla de refuerzo puede proporcionarse o bien mediante carretes de fibra que están desenrollados o bien desde un rollo de material textil. Las fibras a modo de ejemplo incluyen vidrio, carbono, grafito, boro, cerámica y aramida. Fibras preferidas son las fibras de carbono y de vidrio. También pueden concebirse sistemas de fibras híbridos o mixtos. El uso de fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o discontinuas de manera selectiva puede ser ventajoso para facilitar el apilamiento del producto según la invención y mejorar su capacidad de conformación. Aunque es preferible una alineación de fibras unidireccionales, también pueden usarse otras formas. Las formas textiles típicas incluyen materiales textiles simples, materiales textiles de punto, materiales textiles de sarga y rasos. También es posible concebir el uso de capas de fibras no tejidas o no rizadas. La masa por unidad de superficie de las fibras dentro del refuerzo fibroso es generalmente de 80-4000 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 100-

60 2500 g/m<sup>2</sup> y de manera especialmente preferible de 150-2000 g/m<sup>2</sup>. El número de filamentos de carbono por estopa puede variar desde 3000 hasta 320.000, de nuevo preferiblemente desde 6.000 hasta 160.000 y lo más

65

preferiblemente desde 12.000 hasta 48.000. Para refuerzos de fibra de vidrio, las fibras de 600-2400 tex están adaptadas particularmente.

5 Las capas a modo de ejemplo de estopas fibrosas unidireccionales están hechas de fibras de carbono HexTow<sup>®</sup>, que están disponibles de Hexcel Corporation. Las fibras de carbono HexTow<sup>®</sup> adecuadas para su uso en la elaboración de estopas de fibras unidireccionales incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles como estopas que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y pesan 0,223 g/m y 0,446 g/m respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles como estopas que contienen 12.000 filamentos y pesan desde 0,446 g/m hasta 0,324 g/m; y fibras de carbono AS7, que están disponibles en estopas que contienen 12.000 filamentos y pesan 10 0,800 g/m, estopas que contienen hasta 80.000 o 50.000 (50K) filamentos pueden usarse tal como aquellas que contienen aproximadamente 25.000 filamentos disponibles de Toray y aquellas que contienen aproximadamente 50.000 filamentos disponibles de Zoltek. Las estopas tienen normalmente una anchura de desde 3 hasta 7 mm y se alimentan para la impregnación en equipos que emplean peines para sujetar las estopas y mantenerlas paralelas y unidireccionales.

15 El primer y el segundo material de resina pueden ser iguales o pueden tener propiedades diferentes. La primera resina puede, por ejemplo, tener una mayor viscosidad que el segundo material de resina a temperatura ambiental. Esto posibilita el procesamiento de productos moldeados que tienen una baja fracción de huecos ya que la segunda resina de menor viscosidad fomenta la impregnación con resina de la pieza moldeada. Si están presentes capas 20 fibrosas secas, entonces la resina impregna estas capas durante el procesamiento.

El material de moldeo de la invención puede estar orientado o conformado con respecto al molde. Esto garantiza una conformidad estrecha a la superficie de molde. Preferiblemente, el material de moldeo está adaptado para su uso en geometrías complejas.

25 Los materiales de resina pueden seleccionarse del grupo que consiste en resinas termoestables tales como resinas epoxi, de éster de cianato y fenólicas. Las resinas epoxi adecuadas incluyen diglicidil éteres de bisfenol A, diglicidil éteres de bisfenol F, resinas epoxi-novolaca y N-glicidil éteres, ésteres glicidílicos, glicidil éteres alifáticos y cicloalifáticos, glicidil éteres de aminofenoles, glicidil éteres de cualquier fenol sustituido y mezclas de los mismos. 30 También se incluyen mezclas modificadas de los polímeros termoendurecibles mencionados anteriormente. Estos polímeros se modifican normalmente mediante la adición de caucho o termoplástico. Puede usarse cualquier catalizador adecuado. El catalizador se seleccionará para corresponder a la resina usada. Un catalizador adecuado para su uso con una resina epoxi es un agente de curado de diciandiamida. El catalizador puede acelerarse. Cuando se usa un catalizador de diciandiamida, puede usarse una urea sustituida como acelerador. Los aceleradores 35 adecuados incluyen diurón, monurón, fenurón, clorotolurón, bis-urea de diisocianato de tolueno y otros homólogos sustituidos. El agente de curado de epoxi puede seleccionarse de dapsona (DDS), diamino-difenilmetano (DDM), complejo BF<sub>3</sub>-amina, imidazoles sustituidos, anhídridos acelerados, metafenilendiamina, diaminodifenil éter, polieteraminas aromáticas, aductos de amina alifáticos, sales de amina alifáticas, aductos de amina aromáticos y sales de amina aromáticas.

40 Los materiales de resina pueden comprender un agente de endurecimiento. Los agentes de endurecimiento adecuados pueden seleccionarse de caucho líquido (tal como cauchos de acrilato, o caucho de acrilonitrilo carboxilo-terminado), caucho sólido (tal como caucho de nitrito sólido o cauchos de núcleo-envuelta), termoplásticos (tales como poli(etersulfona), poli(imida)), copolímeros de bloque (tales como tribloques de estireno-butadieno- 45 metacrilato), o mezclas de los mismos.

El primer y el segundo material de resina pueden ser diferentes o iguales. El primer material de resina puede ser una resina termoplástica y el segundo material de resina puede ser un material de resina termoestable.

50 El material de refuerzo fibroso puede comprender cualquier material fibroso tal como fibra de vidrio, aramida, PAN o fibra de carbono. Tal como se ha comentado, el material de refuerzo fibroso también puede comprender múltiples capas de material fibroso. Preferiblemente, las capas de refuerzo fibroso comprenden fibras orientadas.

55 La capa de material fibroso puede comprender un peso que oscila entre 100 y 10000 gsm, preferiblemente entre 200 y 8000 gsm y más preferiblemente entre 200 y 4000 gsm. El grosor de la capa fibrosa puede oscilar entre 0,1 mm y 10 mm, preferiblemente entre 0,2 mm y 8 mm.

El material fibroso puede ser unidireccional, tejido, discontinuo, biaxial o triaxial.

60 Los ciclos de curado típicos para el material de moldeo incluyen un aumento de temperatura desde la ambiental hasta temperaturas hasta de 30 a 160 grados C, preferiblemente de 30 a 140 grados C, seguido de una fase de permanencia a una temperatura fija que oscila entre 30 y 200 grados C, preferiblemente entre 50 y 140 grados C, más preferiblemente entre 50 y 90 grados C durante un periodo de tiempo que oscila entre 5 minutos y 10 horas, preferiblemente entre 10 minutos y 5 horas, entre 10 minutos y 4 horas, entre 30 minutos y 2 horas. Tras la fase de permanencia, la temperatura se aumenta adicionalmente hasta temperaturas hasta de 60 a 200 grados C, 65 preferiblemente de 60 a 140 grados C, seguido de una fase de curado a una temperatura fija que oscila entre 60 y



200 grados C, preferiblemente entre 50 y 140 grados C, más preferiblemente entre 50 y 90 grados C durante un periodo de tiempo que oscila entre 5 minutos y 10 horas, preferiblemente entre 10 minutos y 5 horas, entre 10 minutos y 4 horas, entre 30 minutos y 3 horas, entre 30 minutos y 2,5 horas.

5 Ahora se aclarará la invención solo a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos en los que

la Figura 1 presenta una vista esquemática de una pieza moldeada adecuada para su uso en la invención;

la Figura 2 presenta una vista esquemática de otra pieza moldeada adecuada para su uso en la invención;

10 la Figura 3 presenta una vista esquemática de un proceso para producir el material de moldeo adecuado para su uso en la invención;

la Figura 4 presenta una vista esquemática de otro proceso para producir el material de moldeo de la invención, y

15 la Figura 5 presenta un comparación entre un curado de moldeo convencional y un curado de moldeo según la invención.

20 La Figura 1 muestra un material de moldeo 10 que comprende una primera capa fibrosa 14 impregnada con una primera resina que se ha curado mediante procesamiento y una capa fibrosa adicional 12 impregnada con una segunda resina que no se ha procesado.

25 La Figura 2 muestra un material de moldeo alternativo 20 que comprende una capa fibrosa que está impregnada con un primer material de resina 24 y un segundo material de resina 22. El primer material de resina está curado parcialmente mediante procesamiento, mientras que el segundo material de resina 22 no está curado.

30 Los materiales de moldeo 10, 20 pueden montarse en un rollo mediante enrollamiento y pueden apilarse en un molde como una única capa o en múltiples capas o en combinación con otros materiales de moldeo para formar una pieza moldeada. Una vez apilados, la pieza moldeada se procesa curando la pieza moldeada para producir un artículo moldeado.

35 La Figura 3 muestra el proceso esquemático para fabricar el material de moldeo para su uso en la invención. El proceso comprende múltiples etapas. En primer lugar se proporciona un material fibroso preimpregnado como precursor de material preimpregnado 40. Una sección de este material se cura 42 para formar un material preimpregnado curado, preferiblemente mientras el material de refuerzo está bajo tensión. Otra sección del material permanece sin procesar. El material preimpregnado curado y el material preimpregnado no procesado se combinan entonces en la etapa 44 para formar un material de moldeo 46.

40 En uso, una o más capas de los materiales de moldeo 10, 20 se aplican a una superficie de molde para formar una pieza moldeada. Los materiales de moldeo también pueden combinarse con otros materiales de moldeo adicionales.

45 La pieza moldeada se procesa posteriormente usando un programa de curado adecuado que incluye un aumento de temperatura hasta una temperatura de curado, y una única fase de permanencia durante un periodo de tiempo a o por encima de la temperatura de curado durante el cual la pieza moldeada reacciona hasta el curado total. La fase de permanencia va seguida del enfriamiento de la pieza moldeada y su desprendimiento del molde como artículo moldeado.

50 La Figura 4 muestra un proceso particular para fabricar el material de moldeo. En este proceso 50, una estación de curado 56 a través de una o más ubicaciones en la superficie del precursor de material preimpregnado cura localmente la resina. Esto da como resultado un material preimpregnado que comprende secciones procesadas o curadas 54 y secciones no curadas o no procesadas en las que la resina todavía puede curarse tras el procesamiento del material de moldeo en un apilamiento en el molde.

55 La Figura 5 muestra un curado de un conjunto de moldeo que comprende múltiples capas de material preimpregnado (50 capas) 100 y el mismo material preimpregnado (25 capas) en combinación con su equivalente curado (25 capas) que están intercalados con el material preimpregnado no curado.

60 El conjunto de material preimpregnado convencional 100 se cura aumentando la temperatura hasta una temperatura de permanencia de 80 grados C. Durante el periodo de permanencia 108, la pila libera su energía exotérmica tal como se evidencia mediante el aumento en la temperatura del conjunto con un pico de 140 grados C tras 3,5 horas. La temperatura se aumenta entonces hasta la temperatura de curado 112 de 120 grados C y entonces se cura el conjunto.

65 El conjunto de la invención 102 se cura aumentando la temperatura hasta una temperatura de permanencia mayor de aproximadamente 100 grados C. Durante el periodo de permanencia 110, la pila libera una cantidad reducida de energía exotérmica y esta energía se libera mucho antes tras 2,2 horas tal como se evidencia mediante el aumento

en la temperatura del conjunto con un pico de 135 grados C. La temperatura se aumenta entonces hasta la temperatura de curado 112 de 123 grados C y entonces se cura el conjunto.

5 Tal como resulta evidente a partir de esta Figura, el curado de un conjunto que comprende el material de moldeo de la invención es mucho más rápido y el aporte de calor o aporte de energía que se requiere para procesar y curar el material también se reduce.

10 Por tanto, se proporciona un material de moldeo y un método de fabricación del material de moldeo que tiene una liberación exotérmica reducida de calor o energía durante el procesamiento en el molde del material. Durante la fabricación del material de moldeo, parte del procesamiento ya ha tenido lugar, lo que ocurriría durante el procesamiento en el molde. Esto da como resultado un programa de curado más simple, un rendimiento y una calidad mejorados del artículo moldeado, velocidades de procesamiento mayores y una reducción del aporte de energía para el procesamiento en el molde de la pieza moldeada para formar un artículo moldeado.

15

**REIVINDICACIONES**

1.- Un método de fabricación de un artículo moldeado que comprende:

- 5 a) proporcionar un material de moldeo (20) que comprende un material de refuerzo fibroso, un primer material de resina (24) y un segundo material de resina (22), estando el primer material de resina (24) curado al menos parcialmente; seguido de
- 10 b) proporcionar el material de moldeo en relación con un molde para formar una pieza moldeada; y
- c) procesar en el molde la pieza moldeada para formar el artículo moldeado calentando hasta una temperatura de curado y manteniendo la pieza moldeada a una temperatura de permanencia en una fase de permanencia,
- 15 caracterizado porque la temperatura de permanencia es mayor que la temperatura de permanencia requerida para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado, la fase de permanencia es más corta que la fase de permanencia requerida para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado, y el aporte de energía para procesar la pieza moldeada para formar el artículo moldeado es menor que el aporte de energía requerido para fabricar el artículo moldeado a partir de una pieza moldeada que comprende el mismo primer y segundo material de resina, en la que el primer material de resina no está curado.
- 20

2.- El método según la reivindicación 1, en el que el primer material de resina (24) está curado totalmente.

25

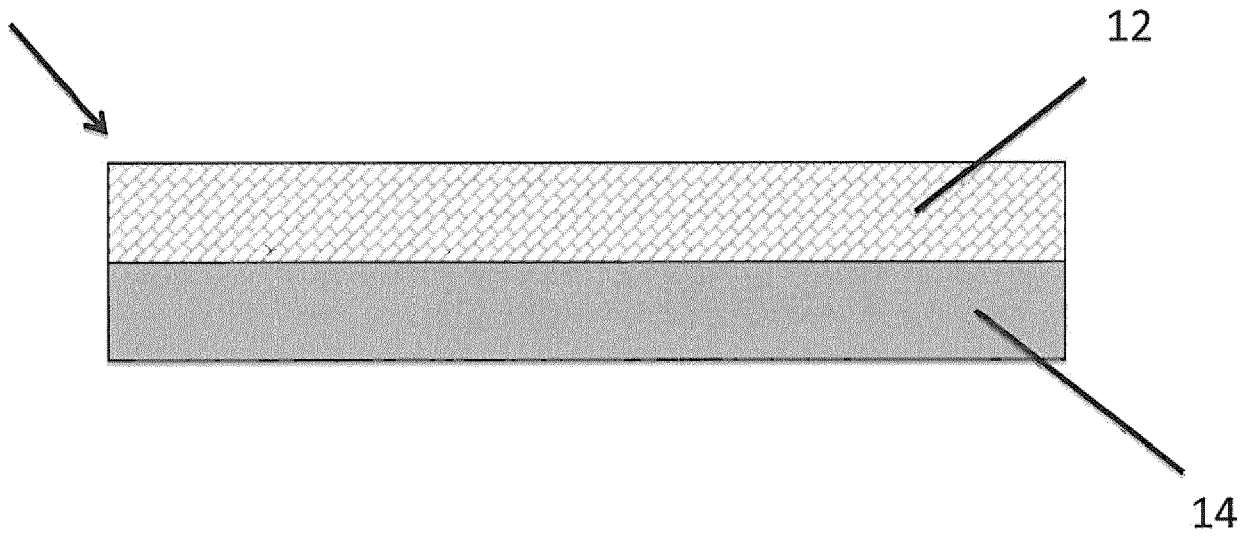


Fig. 1

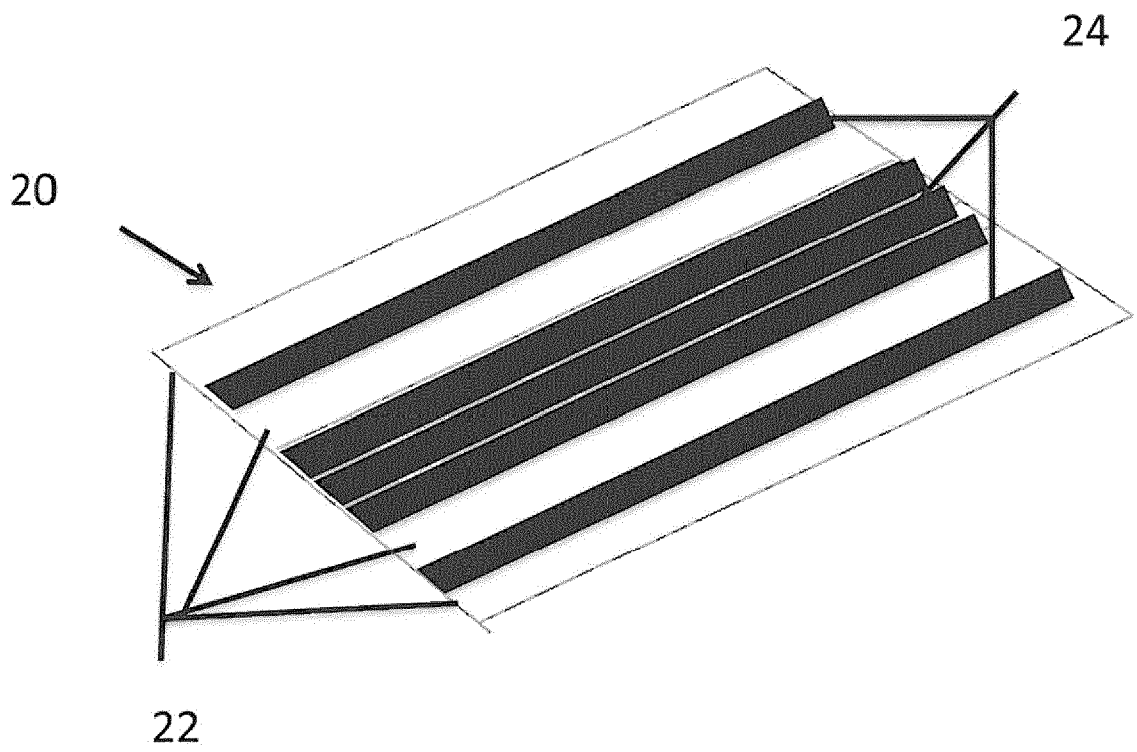


Fig. 2

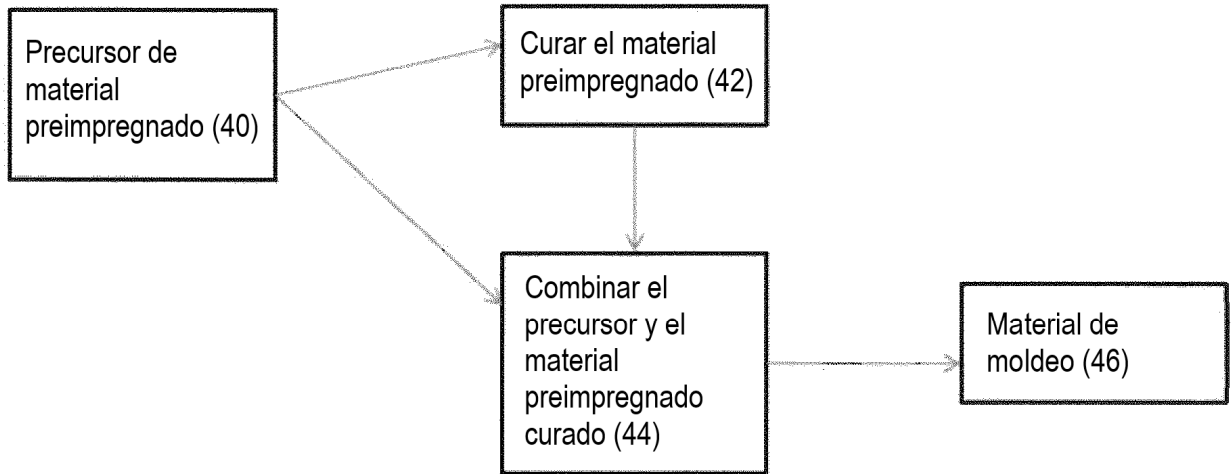


Fig. 3

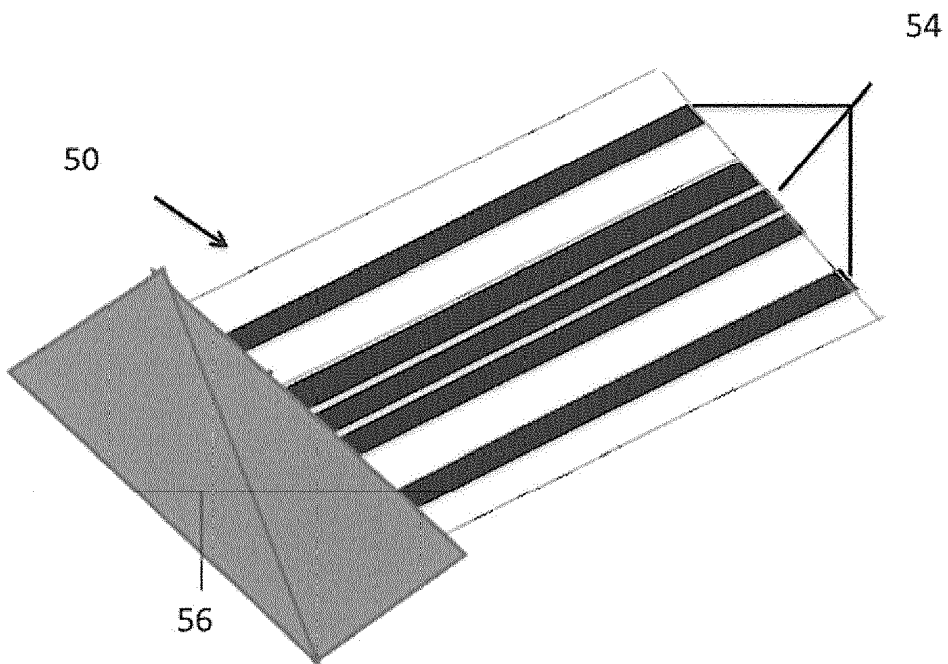


Fig. 4

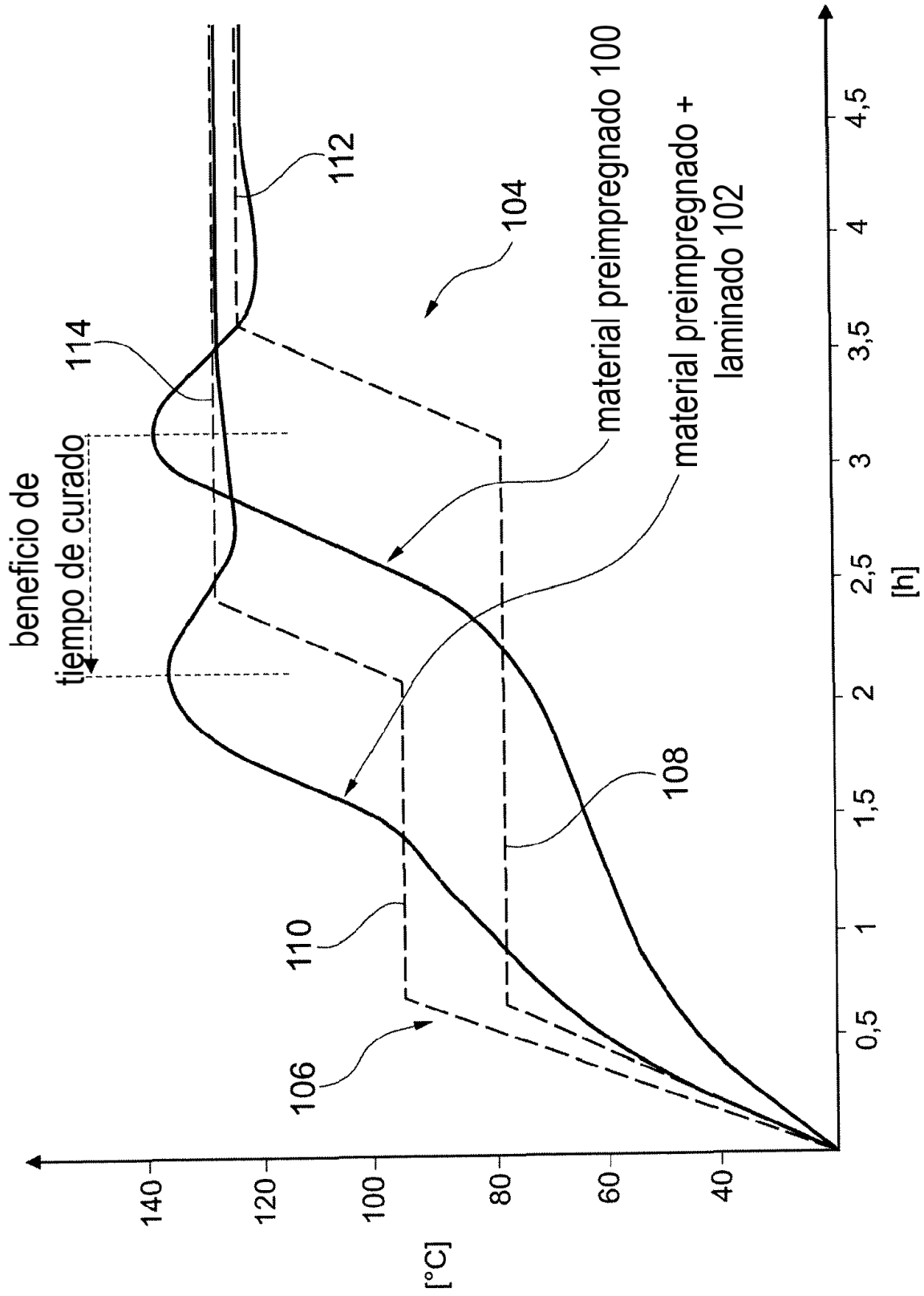


Fig. 5