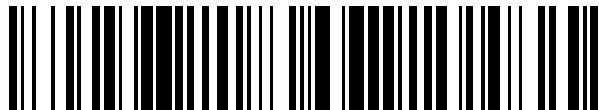


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 866 928**

51 Int. Cl.:

B29B 11/16	(2006.01)
B29C 70/10	(2006.01)
B29C 70/06	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
C08J 5/04	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01)
B29C 70/54	(2006.01)
B29C 70/20	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2017 PCT/JP2017/009750**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17159567**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2017 E 17766567 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3431272**

54 Título: **Método de fabricación de plástico reforzado con fibra**

30 Prioridad:

16.03.2016 JP 2016051892

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2021

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**FUJITA, YUZO;
NAITO, YUTA y
TAKETA, ICHIRO**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 866 928 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de plástico reforzado con fibra

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a un método de producción de un plástico reforzado con fibra que tiene altas mecánicas propiedades.

10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

[0002] Los plásticos reforzados con fibra compuestos de fibra de refuerzo y resina tienen una alta resistencia específica y un módulo específico y excelentes propiedades mecánicas, además de tener altas propiedades funcionales en cuanto a resistencia a la intemperie, resistencia química, etc, y por lo tanto han recibido atención también para usos industriales. Los usos de los plásticos reforzados con fibra se han expandido a usos como elementos estructurales de aviones, naves espaciales, vehículos de motor, ferrocarriles, barcos, aparatos eléctricos, deportes, etc, y su demanda aumenta año tras año.

[0003] El plástico reforzado con fibra usado en los elementos estructurales de aeronaves y similares requieren altas propiedades mecánicas. Dicho plástico reforzado con fibra se moldea formando un laminado preimpregnado en donde se impregnan fibras de refuerzo continuas con una resina en una forma determinada como preforma, y solidifica la preforma mediante autoclave y similares.

25 DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

[0004] Como un medio para obtener la preforma, se conoce un método llamado de colocación de fibra automatizada, en donde una amplia anchura de preimpregnado es cortada en la dirección de la fibra y se dividida para formar preimpregnados estrechos de cinta anchura de la ranura, y luego los preimpregnados de cinta cortada se laminan continuamente mediante una máquina automatizada (p. ej., el Documento de Patente 1). Al disponer los preimpregnados de cinta ranurada de anchura estrecha que se han deformado sustancialmente en las dos dimensiones, es posible incluso la formación de una forma tridimensional complicada.

[0005] Con el fin de usar preimpregnados baratos y de anchura amplia y lograr una etapa de formación productiva, se ha desarrollado un método de formación llamado de conformación en caliente, en donde un laminado de material preimpregnado que ha sido adelantado sometido a alta velocidad de laminación en una forma tabular utilizando una máquina automatizada se forma en una forma tridimensional presionando contra un molde mientras se aplica calor (p. ej., Documento de Patente 2).

- 40 Documento de Patente 1: WO2009/052263
- Documento de Patente 2: WO96/06725
- Documento de Patente 3: EP 2 127 840
- Documento de Patente 4: JP 2008 279753

45 SUMARIO DE LA INVENCION

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

50 **[0006]** Sin embargo, la tecnología descrita en el Documento de Patente 1 provocó el problema de que se necesitaba tiempo para colocar los preimpregnados de cinta cortada en la forma deseada, lo que resultaba en una baja productividad, y también un problema de alto costo de material debido al paso adicional de formar preimpregnados de cinta cortada cortando un preimpregnado de ancho amplio.

55 **[0007]** Además, con una tecnología descrita en el Documento de Patente 2, cuando se forma un laminado de material preimpregnado en una forma tridimensional por formación en caliente, existe un problema de arrugas debido a que el laminado de material preimpregnado no puede ajustarse a la forma tridimensional por completo, o un problema de una parte enriquecida en resina y sin fibras de refuerzo entre las fibras de refuerzo y el molde debido a que las fibras de refuerzo se refuerzan. Las arrugas y la parte enriquecida con resina pueden ser un defecto que disminuya la calidad de la superficie y las propiedades mecánicas del plástico reforzado con fibra. Por lo tanto, la conformación en una preforma sin arrugas es importante.

60 **[0008]** Un problema de la presente invención es, en consideración de estos inconvenientes observados en la técnica anterior, proporcionar un método de producción de un plástico reforzado con fibra, en donde una preforma libre de arrugas puede ser formada por conformación en caliente y el plástico reforzado de fibra resultante presenta altas propiedades mecánicas. Otro problema de la presente invención es proporcionar un plástico reforzado con fibras que muestre altas

propiedades mecánicas a pesar de su forma complicada.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

5 **[0009]** Con el fin de superar tales problemas, el método de producción de un plástico reforzado con fibra de la presente invención se define de acuerdo con la materia de la reivindicación independiente 1.

10 **[0010]** En el método de producción de un plástico reforzado con fibra de la presente invención, cuando una población se compone de números de incisiones contenidos en diez pequeñas regiones circulares de 10 mm de diámetro arbitrariamente seleccionados en la región de un preimpregnado incidido, el preimpregnado incidido tiene un valor medio para la población de 10 o más y un coeficiente de variación para la población dentro del 20%.

15 **[0011]** En el método de producción de un plástico reforzado con fibra de la presente invención, se solicita que valores absolutos de los ángulos θ formados entre una dirección de orientación de las fibras de refuerzo y las incisiones sean sustancialmente los mismos, que las incisiones positivas cuyos θ es positivo y las incisiones negativas cuyo θ es negativo sean aproximadamente iguales en número, y que, como un intervalo entre una incisión dada y otra incisión que está presente en una línea extendida de la incisión y que está más próxima a la incisión, los intervalos entre las incisiones positivas y los intervalos entre las incisiones negativas deben ser de diferente longitud entre sí.

20 **[0012]** En el método de producción de un plástico reforzado con fibra de la presente invención, es preferible que la preforma contenga al menos una deformación fuera del plano, y que la altura de la deformación fuera del plano sea 0,5 veces o más y 3 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado.

25 **[0013]** En el método de producción de un plástico reforzado con fibra de la presente invención, es preferible en la formación de paso que al menos una zona parcial de la preforma que tiene una forma aproximada del molde se presione contra el molde para planarización mientras que se aplica una tensión de cizallamiento.

30 **[0014]** En una porción de resina P dada en el plano de la capa A del plástico reforzado con fibra de la presente invención, cuando se dibujan dos líneas paralelas que tocan el contorno de la porción de resina P y que tienen la distancia entremedia más corta, la distancia de las líneas paralelas tienen preferiblemente un valor medio de 0,2 mm o menos.

35 **[0015]** En la fibra reforzada resultante de plástico del método de la presente invención, el volumen total de las porciones de resina P dentro de la capa A es preferiblemente 5% o menos del volumen de la capa A.

EFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

[0016] De acuerdo con la presente invención, se puede formar una preforma sin arrugas mediante conformado en caliente, y así se puede producir un plástico reforzado con fibras de excelente calidad superficial y propiedades mecánicas.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[0017]

45 [Fig. 1] La figura 1 es un diagrama conceptual del método de producción para la preforma.

[Fig. 2] La figura 2 es un diagrama conceptual de un molde que tiene protuberancias y depresiones en la superficie lateral.

[Fig. 3] La figura 3 ilustra ejemplos de formas en sección transversal de moldes en la dirección longitudinal.

[Fig. 4] La figura 4 es un diagrama conceptual de un preimpregnado incidido.

50 [Fig. 5] La figura 5 proporciona un ejemplo de un patrón de incisión en el preimpregnado incidido.

[Fig. 6] La figura 6 es un diagrama conceptual de la deformación fuera del plano durante la etapa de formación.

[Fig. 7] La figura 7 es un diagrama conceptual del plástico reforzado con fibra resultante del método de la presente invención.

[Fig. 8] La figura 8 es un diagrama conceptual de una porción de resina P.

[Fig. 9] La figura 9 ilustra un modelo que se utilizó en los Ejemplos.

55 [Fig. 10] La figura 10 es un diagrama conceptual del método de doblado y conformado.

DESCRIPCION DE REALIZACIONES PREFERIDAS

60 **[0018]** Con el fin de producir un plástico reforzado con fibra que es excelente en propiedades mecánicas y es aplicable a los elementos estructurales de aeronaves y similares mediante la formación en caliente que comprende una etapa de laminación de la laminación de una pluralidad de materiales preimpregnados que contienen fibras de refuerzo orientadas unidireccionalmente y una resina para obtener un laminado preimpregnado, un paso de formación de disponer el laminado preimpregnado en la superficie superior de un molde que contiene la superficie superior y una superficie lateral o desechar el laminado preimpregnado en la superficie inferior de un molde que contiene la superficie inferior y una superficie lateral, y doblar y formar el laminado preimpregnado a lo largo de la superficie lateral para obtener una preforma que tenga una forma aproximada del molde, y una etapa de solidificación de disponer y solidificar la preforma en un molde diferente al

molde utilizado en el paso de formación, los presentes inventores han descubierto después de estudios dedicados que los problemas anteriores pueden superarse formando el laminado preimpregnado con grupos de preimpregnados que contienen un preimpregnado incidido que se forma proporcionando al menos una región parcial con una pluralidad de incisiones que dividen las fibras de refuerzo.

[0019] El método de producción de un plástico reforzado con fibra de la presente invención comprende una etapa de laminación, una etapa de formación, y una etapa de solidificación. La etapa de laminación es, cuando se forma un preimpregnado incidido proporcionando, al menos una región parcial en un preimpregnado que contiene fibras de refuerzo orientadas unidireccionalmente y una resina (en adelante, denominado preimpregnado unidireccional en algunos casos) con una pluralidad de incisiones que dividen las fibras de refuerzo, una etapa de laminación de una pluralidad de grupos de preimpregnados que contienen el preimpregnado incidido para obtener un laminado preimpregnado. Como se explica más adelante, el grupo de preimpregnados que forman el laminado preimpregnado no está particularmente limitado siempre que el grupo de preimpregnados contenga un preimpregnado incidido. El grupo de preimpregnados puede estar en un modo formado únicamente por preimpregnados incididos o en un modo que contiene parcialmente un preimpregnado incidido. El laminado preimpregnado puede tener parcialmente un número de laminación diferente dependiendo del espesor diana del plástico reforzado con fibra que es objeto de moldear. En el preimpregnado incidido, la región que tiene una pluralidad de incisiones que dividen las fibras de refuerzo se denomina en lo sucesivo región incidida. El preimpregnado incidido en donde las incisiones se insertan de antemano en toda la superficie del preimpregnado y, por tanto, tiene la región incidida en toda la superficie, es preferible porque es fácil de producir y muy versátil. En la región de la incisión, todas las fibras de refuerzo pueden estar divididas por incisiones o pueden estar contenidas fibras no divididas por una incisión. Cuando se forma una forma complicada con muchas protuberancias y depresiones, es preferible que todas las fibras de refuerzo se dividan mediante incisiones en la región incidida.

[0020] La figura 1 muestra un diagrama conceptual del paso de conformado por conformado en caliente, en donde el laminado preimpregnado 1 se presiona contra la superficie superior 2 del molde y se coloca sobre ella, y luego se dobla y forma a lo largo de la superficie lateral 3 para formar una preforma 4 que tiene una forma aproximada del molde. Cuando el molde de la Figura 1 se usa al revés, la superficie superior 2 se convierte en la superficie inferior. En el paso de formación, el sustrato puede disponerse debajo de la superficie inferior y doblarse hacia la superficie lateral y así formarse. El molde puede tener otras superficies siempre que el molde contenga una superficie superior y una superficie lateral. La preforma que tiene una forma aproximada del molde es un laminado preimpregnado que se ha doblado y formado en una forma que contiene una superficie superior y una superficie lateral o una superficie inferior y una superficie lateral. Antes de desprenderse del molde, la preforma que tiene una forma aproximada del molde puede estar en contacto con el molde, o también puede estar presente una parte que se desprende del molde. Cuando una parte que se separa del molde está presente antes de que la preforma que tiene una forma aproximada del molde se separe del molde, la preforma que tiene una forma aproximada del molde se refiere a la condición en donde, para el 80% o más de la superficie del laminado preimpregnado en el lado del molde, la distancia a la superficie del molde es 3 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado.

[0021] El molde utilizado en el paso de formación no está particularmente limitado con tal de que tiene una superficie superior y una superficie lateral. En otras palabras, el molde contra el cual se presiona el laminado preimpregnado puede tener una protuberancia y una depresión en la superficie superior como se muestra en la Fig. 1, o puede tener una protuberancia y una depresión en la superficie lateral como se muestra en la Fig. 2. Las protuberancias y depresiones pueden estar presentes tanto en la superficie superior como en la superficie lateral, y la dirección longitudinal 5 del molde puede mostrar una línea curva. La conformación se puede realizar utilizando un molde en donde una sección transversal que contenga la parte de la superficie curva de la preforma, por ejemplo, cualquiera de las secciones transversales en forma de C como se muestra en la Fig. 3 (a), en forma de L como mostrado en la Fig. 3 (b) y una forma de Z como se muestra en la Fig. 3 (c), se extiende en la dirección longitudinal 5 del molde. En cuanto al molde en forma de C como se muestra en la Fig. 3 (a), la superficie lateral puede no ser perpendicular a la superficie superior. Para la conformación en forma de L de la Fig. 3 (b), la superficie superior puede ser una superficie mientras que la superficie lateral puede ser el otro lado. Alternativamente, la superficie superior puede ser la porción de arista donde se unen dos lados, mientras que los dos lados pueden ser las superficies laterales. Como en la forma de Z de la Fig. 3 (c), el molde puede contener una superficie diferente a la superficie superior y la superficie lateral. En lugar de tener las superficies laterales en ambos lados con respecto a la superficie superior como en forma de C o en forma de L, el molde puede contener la superficie lateral solo presente en un lado con respecto a la superficie superior.

[0022] En el paso de formación, la preforma que tiene una forma aproximada del molde se forma doblando y formando un laminado preimpregnado calentado a lo largo de la superficie lateral. En el paso de formación, es preferible que el laminado preimpregnado se caliente realizando el doblado y conformado dentro de una cámara que tenga una fuente de calor o cerca de un calentador. Generalmente, cuando el laminado preimpregnado se dobla y se forma, el laminado preimpregnado tiene que someterse a la deformación en el plano en respuesta a las protuberancias y depresiones del molde por el deslizamiento entre las capas preimpregnadas debido a una diferencia de perímetro entre el perímetro interior y se produce el perímetro exterior. Dado que el preimpregnado unidireccional que no tiene incisión no se deforma en la dirección de orientación de las fibras de refuerzo (en adelante, simplemente referido a la dirección de la fibra en algunos casos), el preimpregnado unidireccional no puede adaptarse a la forma en algunos casos incluso cuando se somete al plano en deformación junto con el deslizamiento entre las capas. Por otro lado, el preimpregnado incidido puede someterse a la deformación en el plano junto con el alargamiento en la dirección de la fibra y, por tanto, la conformidad

de la forma se mejora en comparación con el preimpregnado unidireccional. Por lo tanto, el uso de grupos de preimpregnados que contienen un preimpregnado incidido como el laminado preimpregnado permite el alargamiento incluso en la dirección de la fibra y mejora la conformidad de la forma a una forma con protuberancias y depresiones en el momento del doblado y conformado. El grupo de preimpregnados que forman el laminado preimpregnado no está particularmente limitado siempre que el grupo de preimpregnados contenga un preimpregnado incidido. En el grupo de preimpregnados que forman el laminado preimpregnado, todos los preimpregnados pueden ser preimpregnados incididos, o las incisiones pueden insertarse sólo en un preimpregnado donde es necesario el alargamiento en la dirección de la fibra.

5
10 **[0023]** En el paso de formación, como un método para el doblado y la formación, el laminado preimpregnado puede ser presionado contra el molde por descompresión en un espacio cerrado, o una prensa para el prensado del laminado preimpregnado contra el molde se puede utilizar para la formación. Alternativamente, la formación se realiza manualmente.

15 **[0024]** En el paso de solidificación después de producirse la preforma que tiene una forma aproximada del molde, con el fin de evitar un defecto tal como la falta de resina o similar en la superficie de la fibra de plástico reforzado y mejorar la calidad de apariencia, la preforma se dispone y solidifica preferiblemente en un molde diferente al utilizado en el paso de formación. Incluso cuando la deformación fuera del plano está contenida en la preforma que tiene una forma aproximada del molde, en el momento de la solidificación, la deformación fuera del plano se absorbe dentro del plano, y un plástico reforzado con fibra sin ningún exterior. Se puede obtener una deformación plana. El molde utilizado en el paso de solidificación puede tener una forma que contemple la forma del perímetro exterior de la preforma, o una forma del perímetro exterior que se modifica teniendo en cuenta la contracción térmica o el flujo de la resina. También se incluye un modo en donde se superpone un molde hembra sobre el molde utilizado para la preforma mientras la preforma permanece dispuesta en el mismo. Como método de solidificación, en el caso de una resina termoendurecible, el curado se realiza preferiblemente usando un autoclave para evitar un defecto como un vacío, pero la solidificación también se puede realizar controlando la temperatura de calentamiento, usando un vacío en combinación.

20
25
30 **[0025]** En el preimpregnado incidido utilizado para la presente invención, las incisiones se distribuyen preferiblemente a una alta densidad y de una manera uniforme. Específicamente, cuando un preimpregnado incidido se forma proporcionando al menos una región parcial de un preimpregnado con una pluralidad de incisiones que dividen las fibras de refuerzo y cuando una población está formada por el número de incisiones contenidas en diez pequeñas regiones circulares de 10 mm en diámetro seleccionado arbitrariamente de la región incidida del preimpregnado incidido, es preferible que un valor medio para la población sea 10 o mayor y un coeficiente de variación del mismo dentro del 20% (en adelante, un estado en donde el valor medio en una población es 10 o más se denominará muy denso, y un estado en donde un coeficiente de variación está dentro del 20% se denominará homogéneo). Incluso cuando se divide por incisión el mismo número de fibras de refuerzo que en la distribución de incisión de baja densidad, una distribución de incisión muy densa puede hacer que cada incisión sea más pequeña, minimizando así la apertura de cada incisión cuando el preimpregnado incidido se alarga. Como resultado, las propiedades mecánicas del plástico reforzado con fibra en el momento de la solidificación no se deterioran y, además, mejora la calidad de la superficie. La distribución uniforme de las incisiones también puede evitar un alargamiento local y desequilibrado en el preimpregnado incidido, y tiene el efecto de mejorar las propiedades mecánicas y la calidad de la superficie. La longitud de la fibra de refuerzo dividida por incisiones es preferiblemente de 10 mm o más desde el punto de vista de las propiedades mecánicas. La longitud de la fibra de refuerzo dividida por incisiones es más preferiblemente de 15 mm o más y más preferiblemente de 20 mm o más. La inserción de incisiones más finas a una alta densidad puede proporcionar un preimpregnado con una incisión larga con una longitud de fibra de refuerzo de 15 mm o más. Por lo tanto, se puede mantener la conformidad con una forma tridimensional y una buena calidad de la superficie, mientras que se puede esperar un efecto sinérgico de prevenir la disminución de las propiedades mecánicas debido al pequeño tamaño de cada incisión y mejorar las propiedades mecánicas debido a las fibras de refuerzo largas.

35
40
45
50 **[0026]** La figura 4 (a) ilustra un diagrama conceptual de un preimpregnado incidido 6 que incluye una región incidida 8 en donde un preimpregnado está provisto de una pluralidad de incisiones 7. La figura 4 (b) ilustra un estado en donde diez regiones circulares pequeñas de diámetro de 9 de 10 mm han sido extraídas en una región incidida 8. Aunque es preferible que las pequeñas regiones sean extraídas dentro de una región incidida densamente en un grado tal que las pequeñas regiones no se superponen entre sí, es permisible extraer regiones pequeñas de modo que las regiones pequeñas se superpongan en el caso de que la región incidida no sea de tamaño suficiente para extraer diez regiones pequeñas sin que ninguna de ellas se superponga a otra. Sin embargo, para determinar el valor medio para la población y el coeficiente de variación para el mismo mencionado anteriormente con mejor precisión, no es admisible establecer una región pequeña más allá del límite de una región incidida. El límite de la región incidida es un grupo de segmentos de línea que se forma uniendo segmentos de línea que interconectan las porciones finales de las incisiones para que el grupo de segmentos de línea abarque todas las incisiones y se minimice la longitud total del grupo de segmentos de línea.

55
60 **[0027]** El número de incisiones contenida en la región pequeña es el número total de incisiones presente en la pequeña región y las incisiones que están parcialmente en contacto con el contorno de la región pequeña. Por cierto, el valor medio anterior para la población y el coeficiente de variación anterior para la población se calculan mediante la expresión 1 y la expresión 2, respectivamente, donde el número de incisiones en las diez regiones pequeñas es n^i ($i = 1$ a 10).
[Mat. 1]

$$\text{Media} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} n_i \quad \dots \text{Fórmula matemática 1}$$

5
[Mat. 2]

$$\text{Coeficiente de variación} = \frac{1}{\text{Media}} \sqrt{\frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (n_i - \text{Media})^2}$$

\dots Fórmula matemática 2

15

[0028] Los métodos de inserción de incisiones a una alta densidad incluyen un método en donde la longitud proyectada W_s se hace menor que 1 mm, en donde W_s es una longitud proyectada a un plano perpendicular a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo. En el paso de formación o la etapa de solidificación, las fibras pueden fluir hacia las incisiones abiertas al mismo tiempo con el alargamiento para hacer que las incisiones abiertas sean menos obvias. Es preferible una W más pequeña porque este efecto se puede exhibir de manera significativa.

20

[0029] En cuanto al patrón de incisión, además de reducir los W_s , también es preferible que, como se muestra en la Figura 5 (a), la incisión próxima S1 dada y su incisión más próxima S2 no dividen las mismas fibras de refuerzo. Las fibras de refuerzo divididas por la mayoría de las incisiones próximas son fibras de refuerzo relativamente cortas y, por lo tanto, se convierten en un factor que reduce las propiedades mecánicas cuando el preimpregnado incidido se forma como un plástico reforzado con fibras. Además, cuando entre la incisión S1 y su incisión más próxima S2 existen fibras de refuerzo que no están divididas ni por la incisión S1 ni por la incisión S2, es menos probable que el preimpregnado incidido, cuando se forma como un plástico reforzado con fibra, tenga la incisión S1 y la incisión S2 interconectadas debido al daño y, por lo tanto, logra propiedades mecánicas mejoradas.

25

30

[0030] Las fibras de refuerzo entre la incisión S1 y la incisión S2 se pueden dividir por una incisión que no es más próxima a la incisión S1 o la incisión S2. Alternativamente, se permite que las fibras de refuerzo entre la incisión S1 y la incisión S2 no se dividan mediante ninguna incisión. El ancho 10 de la banda entre las incisiones más próximas entre sí es, en una dirección perpendicular a las fibras de refuerzo, preferiblemente al menos 0,5 veces la longitud proyectada W_s de las incisiones proyectadas en un plano perpendicular a las fibras de refuerzo y, más preferiblemente, al menos 1 vez tan largo como W_s .

35

[0031] En un preimpregnado incidido en donde las incisiones están muy densamente distribuidas, si las distancias entre incisiones son cortas para que las incisiones más próximas entre sí dividen la misma fibra de refuerzo, hay la posibilidad de que estén contenidas fibras muy cortas. Por lo tanto, al proporcionar la mayoría de las incisiones próximas con intervalos tales que las incisiones más próximas no dividan la misma fibra de refuerzo, incluso un patrón de incisión muy denso se puede inhibir para que no contenga fibras de refuerzo cortas y se puede permitir que desarrolle propiedades mecánicas estables.

40

[0032] Como un patrón de incisión más preferido, se puede citar un preimpregnado incidido en donde las incisiones tienen sustancialmente la misma longitud Y (en lo sucesivo, Y será denominado también longitud de la incisión) y la distancia entre las incisiones más próximas la una a la otra es más larga que 0,5 veces Y . Nótese que sustancialmente la misma longitud se refiere a que todas las longitudes de las incisiones están dentro del $\pm 5\%$ del valor medio de todas las longitudes de las incisiones (que se aplicará a continuación de la misma manera). Por cierto, en la presente invención, las incisiones pueden ser lineales o curvadas y, en cualquier caso, el segmento de línea que conecta las partes extremas de incisiones representa una longitud de la incisión Y .

45

50

[0033] La distancia entre las incisiones más próximas entre sí mediante la distancia más corta entre las incisiones más próximas entre sí. En el caso de que la distancia entre las incisiones más próximas entre sí sea corta, el daño formado en un plástico reforzado con fibra probablemente interconectará las incisiones; por lo tanto, es preferible que la distancia entre las incisiones más próximas entre sí sea mayor que 0,5 veces la longitud de la incisión Y . La distancia entre las incisiones más próximas entre sí es más preferiblemente al menos 0,8 veces Y y, más preferiblemente, al menos 1,2 veces Y . Por otro lado, la distancia entre las incisiones más próximas entre sí no tiene un límite superior particular. Sin embargo, en el suministro de un material preimpregnado con incisiones muy densas, no es fácil de hacer que la distancia entre las incisiones más próximas entre sí sea al menos 10 veces la longitud de la incisión Y .

55

60

[0034] En cuanto a un preimpregnado incidido que tiene incisiones altamente distribuidas densamente, la conformidad con una forma tridimensional mejorará y los pequeños tamaños de las incisiones individuales permitirán esperar mejoras en las propiedades mecánicas. Las mejoras en las propiedades mecánicas serán mayores en el caso de que las incisiones estén alejadas entre sí que en el caso de que las incisiones estén más próximas entre sí en distancia. Por lo tanto, en el caso de que las incisiones estén densamente provistas, es particularmente importante un patrón de incisión en donde las

65

incisiones estén espaciadas entre sí, más específicamente, es particularmente importante que la distancia entre las incisiones más próximas entre sí sea más de 0,5 veces la longitud de la incisión Y, para mejorar las propiedades mecánicas. Además, en el caso como se muestra en la Fig. 5 (a) de un preimpregnado incidido en donde todas las fibras de refuerzo se dividen dentro de una región incidida para mejorar la formabilidad, la distancia 11 entre las incisiones más próximas entre sí es más larga que 0,5 veces la longitud de la incisión Y y las incisiones más próximas entre sí que no dividen la misma fibra de refuerzo desarrollarán las mejores propiedades mecánicas posibles sin perjudicar la conformidad con una forma tridimensional o la calidad de la superficie.

[0035] Como un patrón de incisión preferido adicional, puede ser citado un preimpregnado incidido en donde las incisiones se proporcionan oblicuamente a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo. En el caso de que las incisiones estén curvadas, se indica que los segmentos de línea que interconectan las porciones extremas de las incisiones son oblicuos a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo. Tener las incisiones oblicuas a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo mejorará la conformidad del preimpregnado incidido a una forma tridimensional y las propiedades mecánicas de un plástico reforzado con fibras formado a partir del preimpregnado incidido. Cuando el ángulo entre las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de refuerzo es θ , es preferible que θ sea de 2 a 60°. En particular, el valor absoluto de θ de 25° o menos mejora notablemente las propiedades mecánicas y, en particular, la resistencia a la tracción. Desde este punto de vista, es preferible que el valor absoluto de θ sea de 25° o menos. En el paso de formación, junto con el alargamiento del preimpregnado incidido, θ puede volverse más pequeño. Un θ más pequeño da como resultado una buena calidad de superficie porque se reducirán las incisiones abiertas en el momento del alargamiento del preimpregnado incidido. Además, mejorarán las propiedades mecánicas del plástico reforzado con fibra después de solidificar la preforma. Es preferible que el valor absoluto de θ sea 2° o mayor. En este intervalo preferido, no es probable que las fibras de refuerzo se escapen de una hoja cuando la hoja se usa para realizar incisiones y, por lo tanto, es posible realizar incisiones mientras se asegura una precisión posicional de las incisiones. Por cierto, las incisiones pueden ser lineales o curvas. En el caso de que las incisiones estén curvadas, se indica que el ángulo formado entre un segmento de línea que interconecta las partes extremas de las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de refuerzo es θ .

[0036] No sólo en el caso en donde las incisiones son muy densamente distribuidas sino también en el caso en que cuanto más pequeño sea el valor absoluto de θ , más mejora se puede esperar en las propiedades mecánicas y donde, en particular, todas las fibras de refuerzo en las regiones de incisión están divididas, existe la preocupación de que las incisiones estén cerca una de la otra y es probable que los daños que se producen en las incisiones se unan, por lo que existe la preocupación de que las propiedades mecánicas puedan deteriorarse. Sin embargo, es preferible que una determinada incisión y otra incisión más próxima a esa incisión no dividan la misma fibra de refuerzo y que las incisiones tengan sustancialmente la misma longitud de Y y que la distancia entre las incisiones más próximas entre sí se controle para que sea más larga de 0,5 veces Y porque se pueden esperar mejoras adicionales en las propiedades mecánicas en comparación con el caso en donde las incisiones son perpendiculares a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo. Esto es preferible en particular en el caso en donde las incisiones son muy densas porque se pueden esperar mejoras en las propiedades mecánicas y mejoras en la calidad de la superficie debido a la apertura restringida de las incisiones.

[0037] Como un modo preferido del preimpregnado incidido de la presente invención, un preimpregnado incidido en donde los valores absolutos de los ángulos θ formados entre las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de refuerzo son sustancialmente los mismos y las incisiones positivas cuyo θ es positivo y se pueden citar las incisiones negativas cuyo θ es negativo son aproximadamente iguales en número. Los valores absolutos de θ que son sustancialmente los mismos significan que los ángulos θ en todas las incisiones están dentro del rango de $\pm 1^\circ$ del valor medio de los ángulos θ de todas las incisiones. El hecho de que las incisiones positivas y las incisiones negativas sean aproximadamente iguales en número significa que el número de incisiones cuyo θ es positivo y el número de incisiones cuyo θ es negativo son aproximadamente iguales. Además, se supone que el número de incisiones cuyo θ es positivo y el número de incisiones cuyo θ es negativo es aproximadamente igual significa que cuando se expresa en porcentaje basado en el número, tanto el número de ángulos θ que sean positivos como el número de ángulos θ que sean negativos son mayores o iguales al 45% y menores o iguales al 55% (lo mismo se aplicará en adelante). Proporcionar no solo las incisiones positivas dentro del preimpregnado incidido, sino también las incisiones negativas en el mismo, hace posible restringir macroscópicamente la deformación por cizallamiento en el plano y estirar el preimpregnado incidido debido a la deformación por cizallamiento que ocurre la dirección opuesta en la vecindad de las incisiones negativas en el caso en donde cuando el preimpregnado incidido se estira, se produce una deformación por cizallamiento en el plano en la vecindad de las incisiones positivas.

[0038] Al disponer incisiones positivas 12 e incisiones negativas 13 alternativamente entre sí como en la Figura 5 (b), una distancia entre incisiones próximas se puede asegurar fácilmente, mientras que las incisiones se proporcionan muy densamente. Un patrón de incisión en donde los valores absolutos de los ángulos θ entre las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de refuerzo son sustancialmente iguales y las incisiones positivas y las incisiones negativas son aproximadamente iguales en número permitirá la laminación sustancialmente de la misma manera que los preimpregnados de fibra continua comunes. A diferencia del caso de un preimpregnado incidido que contiene incisiones positivas solas o incisiones negativas solas, se puede evitar el esfuerzo adicional para controlar el procedimiento de laminación.

[0039] El material preimpregnado incidido es aún más preferiblemente un preimpregnado incidido en donde las incisiones positivas e incisiones negativas son aproximadamente iguales en número, y en cuanto al intervalo entre una incisión determinada y otra incisión que está presente en una línea extendida de esa incisión y que es más próxima a esa incisión, los intervalos entre las incisiones positivas y los intervalos entre las incisiones negativas son de diferente longitud entre sí. En la Fig. 5 (b), las incisiones positivas 12 están dispuestas en líneas rectas 14 y las incisiones negativas 13 están dispuestas en líneas rectas 15 y los intervalos entre las incisiones positivas en las líneas rectas 14 son más pequeños que los intervalos entre las incisiones negativas en las líneas rectas 15. Esta disposición de incisiones permite asegurar una distancia entre incisiones próximas con homogeneidad y alta densidad y permite crear un patrón de incisión en donde las incisiones más próximas entre sí no dividen la misma fibra de refuerzo. Además, con respecto al intervalo entre una determinada incisión y otra incisión que está presente en una línea extendida de esa incisión y que está más próxima a esa incisión, esta disposición de incisiones hace posible que la longitud de las fibras de refuerzo sea más larga que una disposición en donde los intervalos entre incisiones positivas y los intervalos entre incisiones negativas tienen la misma longitud y hace que sea posible que mantenga propiedades mecánicas incluso cuando las incisiones están distribuidas muy densamente. Incidentalmente, la presencia de una incisión en una línea extendida de una incisión significa que el ángulo entre una línea recta que se extiende desde una incisión y una línea recta que conecta la mayoría de los puntos próximos en las incisiones en cuestión está dentro de 1°.

[0040] Con respecto al intervalo entre una incisión determinada y otra incisión que está presente en una línea extendida de esa incisión y que es más próxima a la incisión, cuando un patrón de incisión en el que los intervalos entre incisiones positivas y los intervalos entre incisiones negativas son diferentes en longitud, la longitud de la fibra de refuerzo se puede alargar a pesar de la alta densidad y, además, en el caso en que todas las fibras de refuerzo dentro de la región incidida se dividan, también, una incisión determinada y otra incisión más próxima a esa incisión no divide la misma fibra de refuerzo, y se vuelve más fácil obtener un patrón de incisión en donde la distancia entre las incisiones más próximas entre sí sea mayor que 0,5 veces la longitud de la incisión Y. Esto hace posible mejorar más eficazmente las propiedades mecánicas sin perjudicar la calidad de la superficie y la conformidad con una forma tridimensional. Teniendo en cuenta lo anterior, un patrón de incisión en donde se proporcionan incisiones positivas e incisiones negativas en números aproximadamente iguales, y en el cual, en cuanto al intervalo entre una incisión dada y otra incisión que está presente en una línea extendida de esa incisión y que es más próxima a esa incisión, los intervalos entre las incisiones positivas y los intervalos entre las incisiones negativas son de diferente longitud, y en donde una determinada incisión y otra incisión más próxima a esa incisión no dividen la misma fibra de refuerzo, y en donde la distancia entre incisiones más próximas entre sí es más larga que 0,5 veces la longitud de la incisión Y, y en donde sustancialmente todas las fibras de refuerzo en la región incidida se dividen en longitudes de fibra de 15 mm o más es particularmente preferible desde el punto de vista de la conformidad con una forma tridimensional, la calidad de la superficie y las propiedades mecánicas.

[0041] En la presente invención, la resina contenida en el material preimpregnado y el material preimpregnado incidido puede ser una resina termoplástica o una resina termoendurecible. Como resina termoplástica, por ejemplo, poliamida (PA), poliacetato, poliacrilato, polisulfona, ABS, poliéster, acrílico, tereftalato de polibutileno (PBT), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), polietileno, polipropileno, sulfuro de polifenileno (PPS), poliéter cetona éter (PEEK), poliéter imida (PEI), poliéter cetona (PEKK), polímero de cristal líquido, cloruro de polivinilo, resinas a base de flúor, tales como politetrafluoroetileno, silicona, etc, pueden citarse. En cuanto a la resina termoendurecible, es suficiente que la resina termoendurecible experimente una reacción de reticulación debido al calor para formar al menos una estructura de reticulación tridimensional parcial. Como tales resinas termoendurecibles, se pueden citar resina de poliéster insaturado, resina de éster de vinilo, resina epoxi, resina de benzoxazina, resina de fenol, resina de urea, resina de melamina, resina de poliimida, etc. También se pueden usar resinas obtenidas modificando estas resinas o mezclando dos o más especies de las mismas. Además, estas resinas termoendurecibles pueden ser resinas que se auto-curan por el calor o también pueden ser resinas que contienen un agente de curado, un agente de aceleración de curado, etc.

[0042] La fibra de refuerzo contenida en el material preimpregnado y el material preimpregnado incidido de la presente invención puede ser fibra de vidrio, fibra de kevlar, fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de boro, etc. Entre estas, es preferible la fibra de carbono, desde el punto de vista de resistencia específica y módulo elástico específico.

[0043] Cuando la fracción de volumen V_f de las fibras de refuerzo en el laminado preimpregnado es 70% o menos, el desplazamiento de las fibras de refuerzo se produce en porciones incididas de modo que el puente se inhibe eficazmente. Por tanto, se puede obtener la conformidad de la forma y un efecto de inhibición de la deficiencia de moldeo, como el vacío. Desde este punto de vista, es preferible que V_f sea del 70% o menos. Además, cuando V_f es menor, la formación de puentes puede inhibirse más. Sin embargo, si V_f es inferior al 40%, es menos probable que se obtengan las altas propiedades mecánicas requeridas para los materiales estructurales. Desde este punto de vista, es más preferible que V_f sea del 40% o más. Un intervalo más preferido de V_f es del 45 al 65% y, más preferiblemente, del 50 al 60%.

[0044] El material preimpregnado y el material preimpregnado incidido se pueden producir mediante el uso de un material preimpregnado cuyas fibras de refuerzo se han impregnado parcialmente con resina (es decir, han sido parcialmente impregnadas). Cuando se utiliza un preimpregnado incidido cuyas fibras de refuerzo han sido parcialmente impregnadas con resina, las porciones no impregnadas de las fibras de refuerzo dentro del preimpregnado se convierten en trayectorias de flujo en el plano de modo que el aire se confina entre capas de preimpregnados incididos en el momento de la laminación de los mismos y los gases tales como los componentes volátiles de los preimpregnados incididos se descargan fácilmente al exterior de los preimpregnados incididos (las vías de flujo de los gases se denominan vías de desaireación).

La tasa de impregnación es preferiblemente del 10 al 90%. Este rango preferible permite una excelente propiedad de operación. Por ejemplo, es poco probable que se produzca la desestratificación entre las fibras de refuerzo y la resina, y el preimpregnado incidido no se rompe en dos partes en una parte no impregnada en el momento de la laminación de los preimpregnados incididos. Además, es poco probable que queden huecos incluso cuando el tiempo de impregnación durante el moldeo no sea largo. Desde este punto de vista, un límite superior más preferible del intervalo de la relación de impregnación es el 70%, y un límite superior preferible adicional es el 50% y un límite inferior más preferible del intervalo de la relación de impregnación es el 20%.

[0045] En el material preimpregnado y el material preimpregnado incidido de la presente invención, una capa de resina puede estar presente en una superficie de la misma. Como una capa de resina está presente en una superficie del preimpregnado incidido, se moldea una capa de resina entre capas entre los preimpregnados incididos cuando se laminan los preimpregnados incididos. Por lo tanto, cuando actúa una carga de impacto fuera del plano, se induce la fisuración en una capa de resina blanda entre capas y la presencia de la resina termoplástica logra una alta tenacidad, inhibiendo la delaminación, de modo que la resistencia a la compresión residual posterior al impacto fuera del plano se puede incrementar. Por tanto, este preimpregnado incidido es adecuado como materiales de estructuras principales con altos requisitos de seguridad para aviones y similares.

[0046] En un modo preferido de la presente invención, como un ejemplo, la preforma contiene al menos una deformación fuera de plano, y la altura de la deformación fuera del plano es 0,5 veces o más y 3 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado.

[0047] Para el espesor medio del laminado preimpregnado, el laminado de material preimpregnado en forma tabular antes de la formación se mide el espesor usando un micrómetro de trinquete con un extremo distal plano a una presión de medición de 5N, y el valor medio del espesor medido en tres sitios en la parte final del laminado preimpregnado. La deformación fuera del plano de la preforma indica, cuando se ve la superficie final 16 de la preforma después del doblado y formado como se muestra en la Fig. 6, el valor máximo de la diferencia de altura 17 en un sitio con una diferencia de nivel como entre una parte que sobresale y una parte plana de la superficie del extremo. Cuando una parte deprimida está presente además de la parte que sobresale y la parte plana, la deformación fuera del plano de la preforma se refiere a la diferencia de altura entre la parte deprimida y la parte de la superficie plana o entre la parte deprimida y la porción que sobresale (también conocida como arruga). En otras palabras, la deformación fuera del plano del laminado preimpregnado durante la etapa de formación significa el valor máximo de la diferencia de altura en la parte final del laminado preimpregnado durante la formación.

[0048] En el caso de un preimpregnado unidireccional sin una incisión, la deformación fuera del plano no puede ser absorbida en el interior del avión. Como resultado, cuando se observa la deformación fuera del plano en la preforma, se obtiene un plástico reforzado con fibras que tiene una mala calidad de apariencia tras la solidificación. En la presente invención, incluso cuando es difícil mantener la deformación fuera del plano 0,5 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado, la deformación fuera del plano puede absorberse dentro del plano durante la etapa de solidificación. Por lo tanto, incluso con la presencia de la deformación fuera del plano en la preforma, se puede obtener un plástico reforzado con fibras con una buena calidad de apariencia. Este es un método eficaz en un sitio en donde se puede aplicar una alta presión sobre la solidificación, como, en particular, la brida 26 que se muestra en la Figura 6. Sin embargo, cuando la deformación fuera del plano es demasiado grande, no se puede absorber dentro del avión. Por lo tanto, la altura de la deformación fuera del plano es preferiblemente 3 veces o menos el espesor medio del preimpregnado. Al tolerar la deformación residual fuera del plano en la preforma, se puede reducir el esfuerzo para eliminar la deformación fuera del plano en la preforma, dando como resultado una mejor productividad del plástico reforzado con fibra.

[0049] En el paso de formación, es preferible que el curvado y conformado sea realizado de tal manera que la deformación fuera de plano del laminado preimpregnado es siempre 3 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado. La deformación fuera del plano del laminado preimpregnado es además preferiblemente 1 veces o menos. Como método específico para controlar la deformación fuera del plano del laminado preimpregnado, se puede usar un dispositivo provisto de varios prensadores que comprimen el laminado preimpregnado contra el molde en la dirección fuera del plano para realizar la conformación mientras se controlan los prensadores mediante la detección de la deformación fuera del plano con un sensor o similar. El doblado y conformado también se pueden realizar comprobando visualmente el cambio de espesor y presionando manualmente el sitio que muestra una gran deformación fuera del plano. El sitio o el momento para presionar el laminado preimpregnado puede determinarse ejecutando una prueba preparatoria de doblado y conformado o una simulación de modo que la deformación fuera del plano se mantenga 3 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado durante la etapa de conformado.

[0050] En un modo preferido adicional de la presente invención, es preferible en el paso de formación que al menos una región parcial de la preforma que tiene una forma aproximada del molde se presione contra el molde para planarización mientras que se aplica una tensión de cizallamiento. En la presente invención, como se describió anteriormente, se puede obtener un plástico reforzado con fibras con una buena calidad de apariencia incluso cuando la deformación fuera del plano está presente en la preforma. No obstante, cuando la deformación fuera del plano está presente en la superficie lateral donde es difícil aplicar presión sobre la instalación de la preforma en un molde hembra durante la etapa de solidificación, la deformación fuera del plano en la preforma se puede planar en avance. En el caso de un laminado preimpregnado formado únicamente por grupos de preimpregnados que no tienen incisión, el laminado preimpregnado

no se alarga en la dirección de la fibra. Por tanto, la deformación fuera del plano de la preforma no se puede eliminar y permanecen las protuberancias y depresiones. Por otro lado, con el preimpregnado incidido, presionando la preforma contra el molde y aplicando un esfuerzo cortante en la dirección fuera del plano, la deformación fuera del plano se puede absorber dentro del plano, dando como resultado la planarización.

5

[0051] La figura 6 ilustra un diagrama conceptual en donde la preforma 4 que tiene la deformación fuera del plano se presiona contra el molde mientras se aplica el esfuerzo cortante 18. La deformación por cizallamiento se lleva a cabo preferiblemente en la dirección que estira la deformación fuera del plano. Ejemplos específicos del método de aplicación del esfuerzo cortante incluyen presionar el molde con un rodillo o similar, frotar a mano para planarizar manualmente la deformación fuera del plano, etc. El paso de llevar a cabo esta planarización se realiza preferiblemente en un rango de temperatura en donde el laminado preimpregnado se ablanda a medida que el laminado preimpregnado en el plano se deforma fácilmente. En el paso de formación, es preferible que la deformación fuera del plano del laminado preimpregnado sea 3 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado porque la deformación fuera del plano se puede planar más fácilmente por esfuerzo cortante. Cuando la preforma que tiene una forma aproximada del molde se presiona contra el molde con la tensión de cizallamiento aplicada y así planarizada, es posible presionar contra el molde para la planarización mientras se aplica la tensión de cizallamiento a toda la preforma. Sin embargo, es suficiente la planarización presionando contra el molde mientras se aplica la tensión de cizallamiento solo en un determinado sitio que tiene una gran protuberancia y depresión.

10

15

20

[0052] Como se ha descrito anteriormente, la presente invención describe el caso en que la deformación fuera del plano en la preforma se tolera y se solidifica y el caso donde se realiza la solidificación después de la planarización. La elección del método se determina de la siguiente manera: la deformación fuera del plano se puede tolerar cuando una presión grande, por ejemplo, una presión de 3 MPa o más, se puede aplicar, en el paso de solidificación, al sitio donde se produce la deformación fuera del plano, mientras que la deformación fuera del plano se hace preferiblemente plana cuando no se puede aplicar una gran presión.

25

[0053] La presente divulgación proporciona también un plástico reforzado con fibra que es preferentemente aplicable a los largueros de aeronaves y similares, que tiene excelentes propiedades mecánicas, y que contiene una superficie curva. Es decir, se proporciona un plástico reforzado con fibra que comprende una resina y una fibra de refuerzo y que tiene una parte de superficie plana y una parte de superficie curva, en donde las fibras de refuerzo que están divididas en al menos una región parcial están orientadas unidireccionalmente y las partes de resina P están presentes entre haces de fibras adyacentes entre sí en la dirección de orientación de las fibras de refuerzo, y una capa A que tiene las porciones de resina P de manera que un segmento de línea que interconecta las porciones extremas de las porciones de resina P está dispuesta oblicuamente a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo está presente más cerca del perímetro externo que del perímetro interno de la porción de superficie curva del plástico reforzado con fibras. El método de producción de tal plástico reforzado con fibra de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, tal plástico reforzado con fibra se puede obtener mediante el método de producción de la presente invención que comprende el paso de laminación, la etapa de formación y la etapa de solidificación como se explicó anteriormente.

30

35

40

[0054] En la presente invención, la parte de superficie curva se refiere a un sitio donde el radio de curvatura del diámetro externo del plástico reforzado con fibra es de 1 a 100 mm.

45

[0055] En el plástico reforzado con fibra de la presente invención, puede estar presente una pluralidad de las capas A. En este caso, la dirección de orientación de las fibras de refuerzo en cada capa A puede ser la misma o diferente. En la parte que excluye la(s) capa(s) A, la condición de orientación de las fibras de refuerzo no está particularmente limitada, pero la orientación unidireccional es preferible porque la fracción de volumen de la fibra de refuerzo se puede aumentar y las propiedades mecánicas en la dirección de orientación de las fibras de refuerzo se mejorarán significativamente.

50

55

60

65

[0056] Cuando se observa una sección transversal que corta a través del plástico reforzado por fibra de la presente invención en la dirección de espesor, las secciones transversales de las fibras de refuerzo pueden adoptar diversas formas a partir de una forma de línea a una forma circular cuando se orientan las fibras de refuerzo al azar. Por otro lado, cuando las fibras de refuerzo están orientadas unidireccionalmente, las fibras de refuerzo tienen la misma sección transversal. Por ejemplo, en una sección transversal en ángulo recto con la dirección de la fibra, la sección transversal de las fibras es un círculo. En una sección transversal oblicua a la dirección de la fibra, la sección transversal de las fibras es una elipse. En la presente invención, en la sección transversal que corta el plástico reforzado con fibra en la dirección del espesor, se puede observar visualmente una capa en la dirección del espesor. En esta capa, cuando el coeficiente de variación de los diámetros más largos de las secciones transversales de las 100 fibras de refuerzo seleccionadas al azar es del 20% o menos, se considera que las fibras de refuerzo presentes en la capa están orientadas unidireccionalmente. En una capa A del plástico reforzado con fibras de la presente invención, las porciones de resina P están presentes entre haces de fibras adyacentes entre sí en la dirección de orientación de las fibras de refuerzo (en lo sucesivo, denominada dirección de la fibra). En el plástico reforzado con fibras hecho de fibras cortas, cuando las porciones de resina P están presentes entre los haces de fibras adyacentes entre sí en la dirección de la fibra, las porciones de resina soportan una pequeña carga y, por lo tanto, es probable que sean un punto de origen de un daño. Por lo tanto, para que las porciones de resina transfieran la carga entre los haces de fibras adyacentes mediante un esfuerzo cortante, un segmento de línea que interconecta las porciones extremas de las porciones de resina P está preferiblemente dispuesto oblicuamente a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo. Además, la longitud de todas las fibras de refuerzo está preferiblemente

dentro del intervalo de 10 mm a 50 mm.

[0057] Con el fin de mejorar la rigidez en la parte de superficie curvada del plástico reforzado con fibra de la presente invención, el plástico reforzado con fibra de la presente invención contiene una capa A que comprende las porciones de resina P en un sitio más cerca del lado del perímetro externo que al lado del perímetro interno de la porción de superficie curva. Por tanto, la parte de la superficie curvada también se llena completamente con las fibras de refuerzo.

[0058] Cuando se aplica una carga al plástico reforzado con fibra, un alto estrés es probable que ocurra en la parte de superficie curvada, que se traduce fácilmente en un daño. Por lo tanto, es preferible que el grosor de la capa A en la porción de superficie curva sea más delgado que el grosor de la capa A en la porción de superficie plana porque las porciones de resina P también se vuelven más delgadas y se puede prevenir el daño.

[0059] El plástico reforzado con fibra de la presente invención puede moldearse a partir de un laminado preimpregnado que contiene un material preimpregnado incidido que está/están formados por proporcionar un material preimpregnado en donde las fibras de refuerzo se han dispuesto de antemano unidireccionalmente con incisiones. También se puede usar un preimpregnado en donde las fibras cortas están dispuestas unidireccionalmente e impregnadas con una resina.

[0060] En un modo preferido adicional del plástico reforzado con fibra de la presente invención, en una porción de resina dada P en el plano de la capa A, cuando dos líneas paralelas que tocan el contorno de la porción de resina P y que tienen la distancia más corta entre los mismos se dibujan, la distancia de las líneas paralelas tiene un valor medio de 0,2 mm o menos.

[0061] Cuando la distancia entre las dos líneas paralelas que tocan el contorno de la porción de resina P y que tienen la distancia entre ellas más corta se considera como la anchura de la porción de resina P, una anchura menor de la porción de resina P es preferible debido a la transferencia de la carga entre las fibras adyacentes entre sí con la porción de resina P intercalada entre ellas se lleva a cabo de manera eficiente. La anchura de las porciones de resina P tiene preferiblemente un valor medio de 0,15 mm o menos.

[0062] El valor medio de la anchura de las partes de resina P se puede obtener mediante el cálculo del valor medio de la anchura de 10 partes de resina P seleccionado de una imagen tomada por un dispositivo de imagen tal como un microscopio digital o similar de la superficie de la capa A que ha sido tallada por una máquina de pulir o similar como se muestra en la Figura 7. El ancho de una porción de resina P es, como se muestra en la Fig. 8, la distancia 27 entre dos líneas paralelas que tocan el contorno de la porción de resina P. Los medios para dibujar las dos líneas paralelas se pueden hacer manualmente después de que se imprime la imagen, o un medio de medición equipado con el microscopio digital puede ser usado.

[0063] En un modo preferido adicional del plástico reforzado con fibra de la presente invención, el volumen total de la resina de las porciones P dentro de la capa A es del 5% o menos del volumen de la capa A. El volumen total de porciones de resina P es preferiblemente 5% o menos, y más preferiblemente 3% o menos del volumen total del plástico reforzado con fibra. En este rango preferible, la calidad de la superficie del plástico reforzado con fibra no empeora y tampoco causa un defecto en la estructura. La relación del volumen de las porciones de resina P en la porción de superficie curva es preferiblemente 0,1% o más del volumen de la capa A en la porción de superficie curva. Este intervalo preferible da como resultado una menor posibilidad de que se produzca un vacío o similar porque la resina no se llena entre las fibras de refuerzo adyacentes entre sí en la dirección de la fibra, evitando así la disminución de las propiedades mecánicas.

[0064] El volumen de una porción de resina P en la capa A es, en la suposición de que la porción de resina P tiene la misma forma en la dirección del espesor, calculada a partir del área de la porción de resina P medida desde la superficie de la capa A. El área de una porción de resina P se define como la mitad del producto del ancho de la porción de resina P y la longitud de la porción de resina P. La longitud de la porción de resina P es, como se muestra en la Fig. 8, la distancia más larga 28 de las dos líneas paralelas que tocan el contorno de la porción de resina P. Se observa la capa A para la región de la superficie de 10 mm x 10 mm, y el área total (mm²) de todas las porciones de resina P presentes en la región es la relación de volumen de las partes de resina P (%) en las capas A.

EJEMPLOS

[0065] En lo sucesivo, la presente invención se describe además concretamente con referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las invenciones descritas en los ejemplos.

<Producción de laminado preimpregnado>

[0066] Una hoja preimpregnada de Torayca (marca registrada), P3052S-15 (fibra de refuerzo: T700S, resina: 2500, y fracción de volumen de fibras de refuerzo: 56%, y un papel de desmoldeo está laminado en una superficie lateral) se presionó contra un rodillo con cuchillas giratorias con las cuchillas dispuestas en sitios dados para proporcionar incisiones que penetran en el preimpregnado. La región incidida fue todo el preimpregnado y todas las fibras de refuerzo fueron divididas por las incisiones. En cualquier ejemplo, cuando la resina en el preimpregnado incidido de 200 mm x 200 mm se quemó a 400°C, se confirmó que las fibras de refuerzo de 200 mm no permanecían y que todas las fibras de refuerzo

estaban divididas.

[0067] Los grupos de productos preimpregnados que forman el laminado preimpregnado fueron todos preimpregnados incididos. En el paso de laminado, con un lado y el otro lado perpendicular al lado de un cuadrado de 150 mm x 150 mm siendo 0° y 90°, respectivamente, se realizó el laminado de modo que la dirección de orientación de las fibras de refuerzo del preimpregnado incidido sería [+45°/0°/-45°/90°]_{2s}. Después de la laminación, las capas de los grupos de preimpregnados se unieron firmemente mediante aspiración durante 30 minutos para obtener un laminado preimpregnado de 150 mm x 150 mm.

<Evaluación de la distribución de las incisiones>

[0068] Se tomaron varias fotos de la superficie del preimpregnado incidido con un microscopio digital con un aumento de 10x, y las fotos se unieron en una pantalla para mostrar la superficie del preimpregnado incidido de 50 mm x 50 mm en la pantalla. Usando un software de medición, se dibujaron 10 círculos de 10 mm de diámetro para que los centros de tres círculos adyacentes formaran un triángulo equilátero como la disposición de los bolos. La distancia entre los centros de los dos círculos adyacentes fue de 12 mm. El número de incisiones que estaban contenidas en cada círculo o tocaron cada círculo se contó como una población, y se calculó el valor medio y el coeficiente de variación de la población.

<Evaluación de la formabilidad>

[0069] En la superficie superior del molde de la Figura 9 que contiene una superficie superior y una superficie lateral y que tiene una forma de la sección transversal en forma de C que continúa en la dirección longitudinal, se dispuso un laminado preimpregnado de modo que 0° del laminado preimpregnado estaría en la dirección longitudinal. El laminado preimpregnado se dobló y se formó a lo largo de la superficie lateral para obtener una preforma que tenía una forma aproximada del molde. Para el método de formación, como se muestra en la Figura 10, el molde se colocó sobre una placa y el laminado preimpregnado se colocó sobre ella. Después del sellado con una película de bolsa, la película de bolsa se extrajo al molde mediante aspiración y, al mismo tiempo, se dobló y formó el laminado preimpregnado. Cuando se produjo la deformación fuera del plano, se aplicó manualmente un esfuerzo cortante para presionar contra el molde para la planarización. Esta etapa de formación se llevó a cabo en un horno bajo control de temperatura a 60°C. Para el molde, se preparó un molde con la h en la Figura 9 de 2 mm y un molde con la h de la Figura 9 de 6 mm. La preforma resultante se evaluó para determinar la conformidad con una forma tridimensional en los tres grados siguientes.

A: El primer doblado y conformado permitió que la preforma se adaptara a la forma.

B: Después de la primera flexión y conformado, ocurrió la deformación fuera del plano. Sin embargo, presionar contra el molde mientras se aplica un esfuerzo cortante podría planarizar la deformación fuera del plano.

C: Después de la primera flexión y conformado, ocurrió la deformación fuera del plano. Aunque la preforma se presionó contra el molde mientras se aplicaba un esfuerzo cortante, la deformación fuera del plano no se pudo planar y se mantuvo.

<Superficie de alta calidad de plástico reforzado con fibra>

[0070] La preforma anterior se retira del molde y se instala en un molde hembra diferente que el molde utilizado para el curvado y conformado. La preforma y el molde se cubrieron con una película de bolsa y se endurecieron al vacío en un autoclave a 130°C durante 1,5 horas. La superficie de los plásticos reforzados con fibra producidos se comprobó visualmente y se dividió en los tres grados siguientes. La ondulación de las fibras de refuerzo indica una orientación alterada de las fibras de refuerzo que se produce en la superficie del plástico reforzado con fibras y empeora la calidad de la superficie.

A: La apertura de las incisiones fue apenas reconocible y no se produjo ninguna ondulación de las fibras de refuerzo.

B: Se reconoció la apertura de las incisiones, pero no se produjo ninguna ondulación de las fibras de refuerzo.

C: Ocurrió la ondulación de las fibras de refuerzo.

<Evaluación de la condición de orientación de las fibras de refuerzo>

[0071] En el plástico reforzado con fibra resultante, el sitio que tiene una pendiente en la superficie superior del molde en la Figura 9 se cortó en el centro a un plano perpendicular a la dirección longitudinal para obtener una sección transversal rectangular. El sitio correspondiente a la superficie superior se cortó a un tamaño de 10 mm x 10 mm. En las 8 capas ubicadas en el lado más cercano al perímetro externo en la porción de superficie curva, se observó la forma en sección transversal de las fibras de refuerzo. En cada capa, se midieron los diámetros más largos de las secciones transversales de las 100 fibras de refuerzo seleccionadas al azar. Cuando el coeficiente de variación de los diámetros más largos fue del 20% o menos, se consideró que las fibras de refuerzo presentes en la capa estaban orientadas unidireccionalmente.

<Medición de la anchura de las porciones de resina P>

[0072] Para las capas en donde fibras de refuerzo se consideraron como unidireccional en la evaluación de la condición

de orientación de fibras de refuerzo, la superficie de cada capa fue tallada en orden desde la capa externa, usando una máquina de pulir. En la capa en donde se observaron las porciones de resina P, se midieron las anchuras de 10 porciones de resina P para calcular el valor medio.

5 <Medición de la relación de volumen de porciones de resina P>

[0073] Junto con la medida de la anchura de las partes de resina P, también fueron medidas las longitudes de las partes de resina P. Se calculó la suma de los productos del ancho x largo x 1/2 para todas las porciones de resina P contenidas en la imagen de la superficie del cuadrado de 10 mm x 10 mm y luego se dividió por 100 mm² para calcular la relación del volumen de las porciones de resina P contenidas en la capa A.

<Propiedades mecánicas>

15 [0074] Debido a que era difícil comparar la fuerza de un plástico reforzado con fibra que tiene una parte de superficie curvada, una pieza de ensayo en una forma tabular se preparó para realizar una tracción prueba. Los preimpregnados incididos cortados al tamaño de 350 mm x 350 mm se laminaron en una estructura de laminación de [+45°/0°/-45°/90°] 2S y se endurecieron en un autoclave a 130°C durante 1,5 horas.

20 [0075] Después del moldeado de la placa, piezas de ensayo de 25 mm x 250 mm se cortaron de modo que la dirección de 0 grados era en la dirección longitudinal, y se sometieron a un ensayo de tracción por un método estipulado en D3039 de ASTM (2008). El número de probetas medidas fue de cinco para cada nivel. Los valores medios del módulo elástico de tracción y la resistencia a la tracción se calcularon como valores representativos.

(Ejemplo 1)

25 [0076] Un laminado preimpregnado fue formado a partir de preimpregnados incididos en donde el patrón de incisión fue como se ilustra en la Figura 5(a), la longitud de la fibra de refuerzo dividido fue de 20 mm, la longitud proyectada Ws de las incisiones proyectadas a un plano perpendicular a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo = 5 mm, y el ángulo θ formado entre las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de refuerzo fue de 45°.

30 [0077] En la evaluación de la distribución de las incisiones, el valor medio para la población era de 1,6 y el coeficiente de variación para el mismo fue de 32%.

35 [0078] En la evaluación de la capacidad de conformación, cuando h=2 mm, la formación se llevó a cabo sin ningún problema. Sin embargo, cuando h=6 mm, no se pudo lograr la planarización y se mantuvo la deformación fuera del plano. En cuanto a la calidad superficial del plástico reforzado con fibra después de ser endurecido, se observó la apertura de incisiones en la superficie tanto en el caso de h=2 mm como en el caso de h=6 mm. Las propiedades mecánicas fueron muy malas en comparación con el caso sin incisión.

40 [0079] La anchura de las partes de resina P del plástico reforzado con fibra fue de 0,24 mm, y el volumen de las porciones de resina P fue de 5,7%. La resistencia a la tracción fue de 490 MPa.

(Ejemplo 2)

45 [0080] Un laminado preimpregnado fue formado a partir de preimpregnados incididos en donde el patrón de incisión fue como se ilustra en la Figura 5(a), el refuerzo de longitud de la fibra dividida era 20 mm, la longitud proyectada Ws de las incisiones proyectadas a un plano perpendicular a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo = 0,2 mm, y el ángulo θ formado entre las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de refuerzo fue de 14°. En la evaluación de la distribución de las incisiones, el valor medio para la población fue de 17,5 y el coeficiente de variación de las mismas fue del 8%.

50 [0081] En la evaluación de la capacidad de conformación, cuando h = 2 mm, la formación se llevó a cabo sin ningún problema. Sin embargo, cuando h = 6 mm, no se pudo lograr la planarización y se mantuvo la deformación fuera del plano. En cuanto a la calidad de la superficie del plástico reforzado con fibra, no se observó ninguna apertura de incisiones en la superficie en el caso de h = 2 mm. En el caso de h = 6 mm, se observó la apertura de las incisiones pero menos visible que en el Ejemplo 1.

55 [0082] Mientras que la anchura y el volumen de las partes de resina P de la fibra de plástico reforzado eran ambos más pequeños que en el Ejemplo 1, la resistencia a la tracción fue mayor que en el Ejemplo 1.

60 (Ejemplo 3)

65 [0083] Un laminado preimpregnado se formó a partir de los preimpregnados incididos que tienen el patrón de incisión ilustrado en la Figura 5(b). Para la longitud de todas las incisiones, la longitud de las fibras de refuerzo divididas fue de 20 mm, la longitud proyectada Ws de las incisiones proyectadas a un plano perpendicular a la dirección de orientación de las fibras de refuerzo fue de 0,2 mm y el ángulo θ formado entre las incisiones y la dirección de orientación de las fibras de

refuerzo fue de 20°. Además, las incisiones positivas cuyo θ fue positivo y las incisiones negativas cuyo θ fue negativo fueron aproximadamente iguales en número, y los intervalos entre las incisiones presentes en una línea extendida de incisiones fueron diferentes para las incisiones positivas (2,8 mm) y las incisiones negativas (17 mm). En la evaluación de la distribución de las incisiones, el valor medio para la población fue de 15,1 y el coeficiente de variación de las mismas fue del 6%. Las incisiones se distribuyeron a alta densidad y de forma homogénea.

[0084] En la evaluación de la capacidad de conformación, cuando $h = 2$ mm, la formación se llevó a cabo sin ningún problema. Cuando $h = 6$ mm, se observó la deformación fuera del plano, pero pudo planarizarse. Después del endurecimiento, se mostró una buena calidad tanto en el caso de $h = 2$ mm como en el caso de 6 mm.

[0085] Mientras que la anchura y el volumen de las partes de resina P de la fibra de plástico reforzado eran ambos más pequeños que en el Ejemplo 2. La resistencia a la tracción más mejorada en comparación con el Ejemplo 2.

(Ejemplo 4)

[0086] El mismo laminado preimpregnado incidido como en el Ejemplo 3, se usó para formar una porción de pestaña además del doblado y conformado en el paso de formación para preparar una preforma con una pestaña como se muestra en la Figura 6 (b). La deformación fuera del plano se mantuvo al final de la preforma. La altura era 1,8 veces el espesor del laminado preimpregnado. Se consideró que la deformación fuera del plano podría reducirse aplicando un esfuerzo cortante desde fuera del plano, pero requeriría esfuerzos. Por lo tanto, la preforma se instaló en un molde hembra que también podría aplicar presión a la brida mientras la deformación fuera del plano todavía estaba presente. Así, se produjo un plástico reforzado con fibra como en los Ejemplos 1 a 3. Como resultado, la deformación fuera del plano presente en la pestaña desapareció y se pudo producir un plástico reforzado con fibra con una pestaña plana.

(Ejemplo Comparativo 1)

[0087] Un laminado preimpregnado se formó sólo de preimpregnados sin ninguna incisión. Tanto en el caso de $h = 2$ mm como en el caso de 6 mm, se produjo la deformación fuera del plano y no se pudo lograr la planarización. Para la calidad superficial después del endurecimiento, se observó la ondulación de las fibras tanto en el caso de $h = 2$ mm como en el caso de 6 mm.

[Tabla 1]

	Conformidad con una forma tridimensional		Calidad de la superficie del plástico reforzado con fibra		Anchura media de la porción de resina P [mm]	Relación de volumen de la porción de resina P [%]	Fuerza de tracción [MPa]
	h=2 mm	h=6 mm	h=2 mm	h=6 mm			
Ejemplo 1	A	B	B	B	0,24	5,7	490
Ejemplo 2	A	B	A	B	0,16	3,8	610
Ejemplo 3	A	B	A	A	0,13	2,5	660
Ejemplo comparativo 1	C	C	C	C	-	-	750

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

[0088] La presente invención puede proporcionar un método de producción de un plástico reforzado con fibra, en donde una preforma libre de arrugas puede ser formada por conformación en caliente y el plástico reforzado de fibra resultante exhibe altas propiedades mecánicas, y también puede proporcionar un plástico reforzado con fibra que muestra altas propiedades mecánicas a pesar de su forma complicada y, por lo tanto, se puede utilizar para aplicaciones estructurales como aviones, naves espaciales, vehículos de motor, ferrocarriles, barcos, aparatos eléctricos, deportes, etc.

EXPLICACIÓN DE NÚMEROS

[0089]

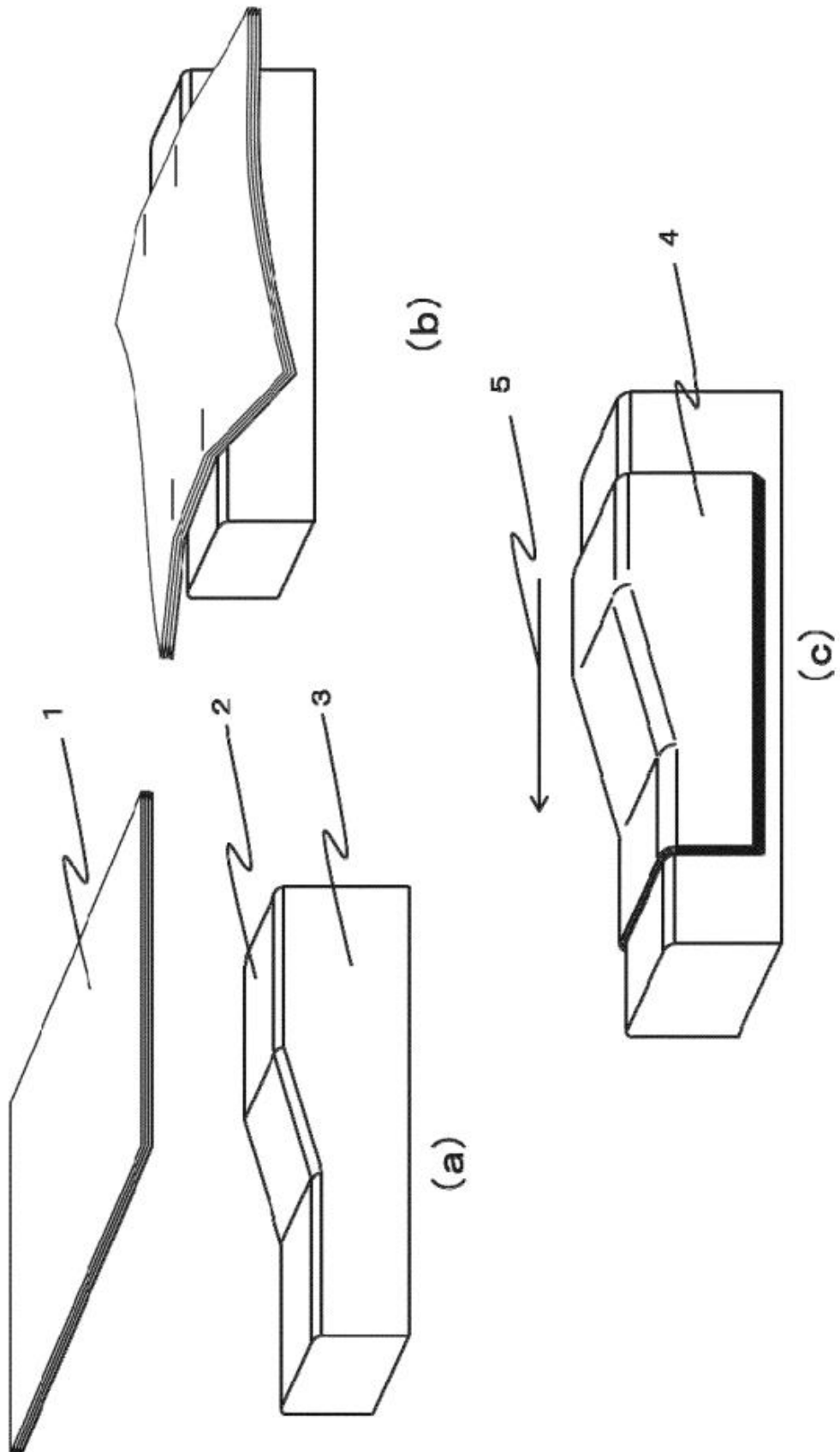
- 1: Laminado preimpregnado
- 2: Superficie superior del molde
- 3: Superficie lateral del molde
- 4: Preforma
- 5: Dirección longitudinal del molde
- 6: Preimpregnado incidido
- 7: Incisión
- 8: Región incidida
- 9: Región pequeña

- 10: Ancho de la banda entre las incisiones más próximas entre sí
- 11: Distancia entre la mayoría de las incisiones próximas
- 12: Incisión positiva
- 13: Incisión negativa
- 5 14: Línea recta en donde existen incisiones positivas
- 15: Línea recta en donde existen incisiones negativas
- 16: Superficie final del laminado preimpregnado durante el conformado
- 17: Deformación fuera del plano
- 18: Tensión de cizallamiento
- 10 24: Bolsa de film
- 25: Molde ilustrado en la Fig. 9
- 26: Parte de la brida
- 27: Ancho de la porción de resina P
- 15 28: Longitud de la porción de resina P

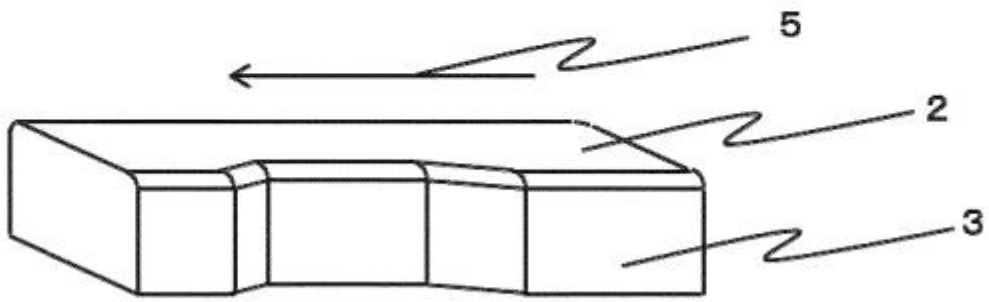
REIVINDICACIONES

1. Un método de producción para un plástico reforzado con fibra, que comprende:
 una etapa de laminación para la laminación de una pluralidad de grupos de preimpregnados que contienen un
 5 preimpregnado incidido (6) para obtener un laminado preimpregnado (1), cuando el preimpregnado incidido (6) se forma
 proporcionando al menos una región parcial (8) en un preimpregnado que contiene fibras de refuerzo orientadas
 unidireccionalmente y una resina con una pluralidad de incisiones (7) que dividen las fibras de refuerzo, un paso de
 10 formación de disponer el laminado preimpregnado en la superficie superior de un molde que contiene la superficie superior
 (2) y una superficie lateral (3) o desechar el laminado preimpregnado (1) en la superficie inferior de un molde que contiene
 la superficie inferior y una superficie lateral (3), y doblar y formar el laminado preimpregnado a lo largo de la superficie
 lateral (3) para obtener una preforma (4) que tiene una forma aproximada del molde, y
 una etapa de solidificación de disposición y solidificación de la preforma (4) en un molde diferente al molde utilizado en el
 paso de conformado **caracterizado porque** cuando una población está formada por un número de incisiones (7)
 15 contenidas en diez pequeñas regiones circulares (9) de 10 mm de diámetro seleccionado arbitrariamente en la región (8)
 del preimpregnado incidido (6), el preimpregnado incidido (6) tiene un valor medio para la población de 10 o más y un
 coeficiente de variación para la población dentro del 20%, y valores absolutos de los ángulos θ formados entre las
 incisiones (7) y una dirección de orientación de las fibras de refuerzo son sustancialmente las mismas, las incisiones
 20 positivas (12) cuyo θ es positivo y las incisiones negativas (13) cuyo θ es negativo son aproximadamente iguales en
 número y, como un intervalo entre una incisión dada (7) y otra incisión (7) que está presente en una línea extendida de la
 incisión (7) y que está más próxima a la incisión (7), intervalos entre las incisiones positivas (12) e intervalos entre las
 incisiones negativas (13) son diferentes en longitud entre sí.
2. El método de producción de un plástico reforzado con fibra según la reivindicación 1, en donde la preforma (4) contiene
 25 al menos una deformación fuera del plano (17), y la altura de la deformación fuera del plano (17) es 0,5 veces o más y 3
 veces o menos el espesor medio del laminado preimpregnado (1).
3. El método de producción de un plástico reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde, en el paso
 de conformado, al menos una región parcial de la preforma (4) que tiene una forma aproximada del molde se presiona
 30 contra el molde para planarización mientras se aplica una tensión de cizallamiento.

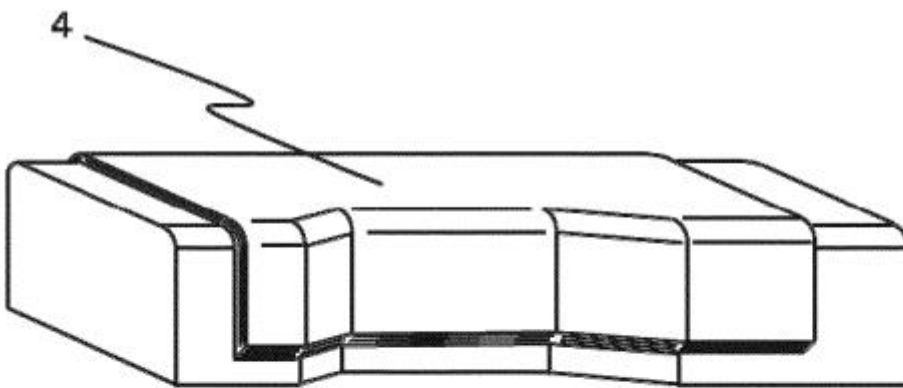
[Fig. 1]



[Fig. 2]

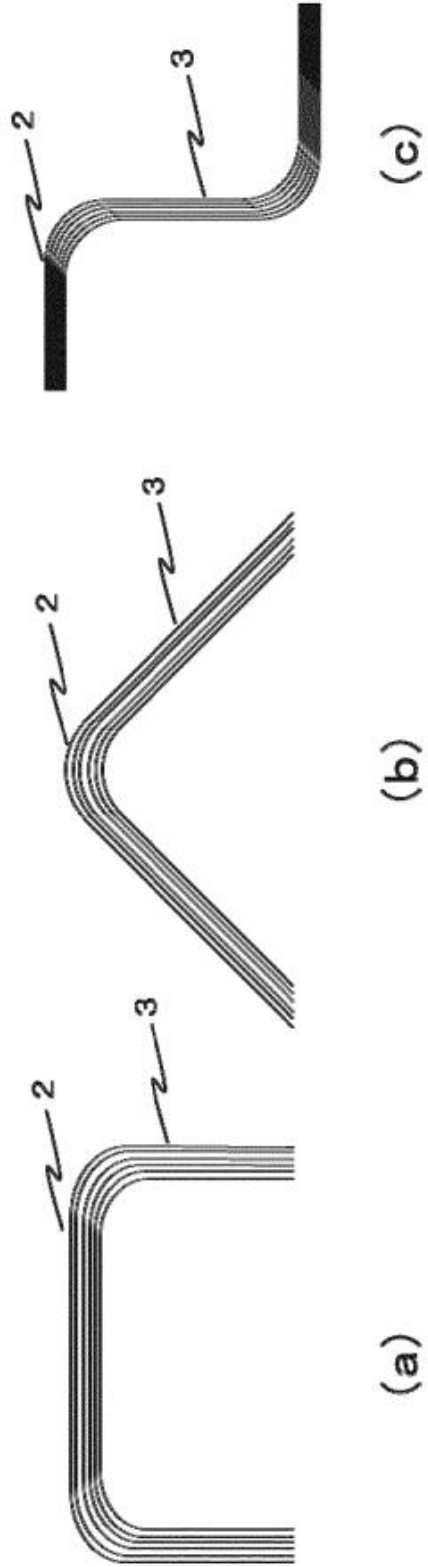


(a)

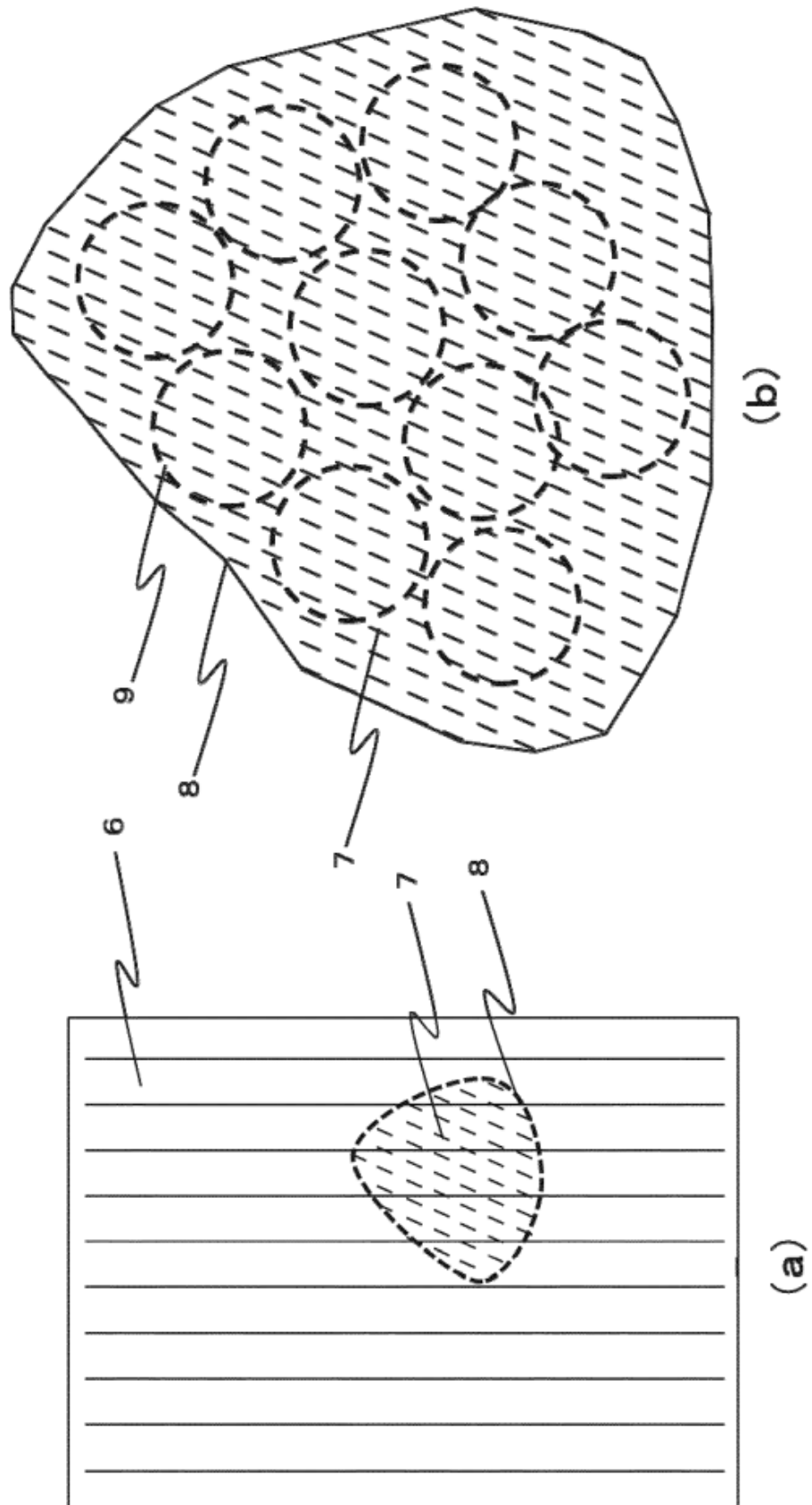


(b)

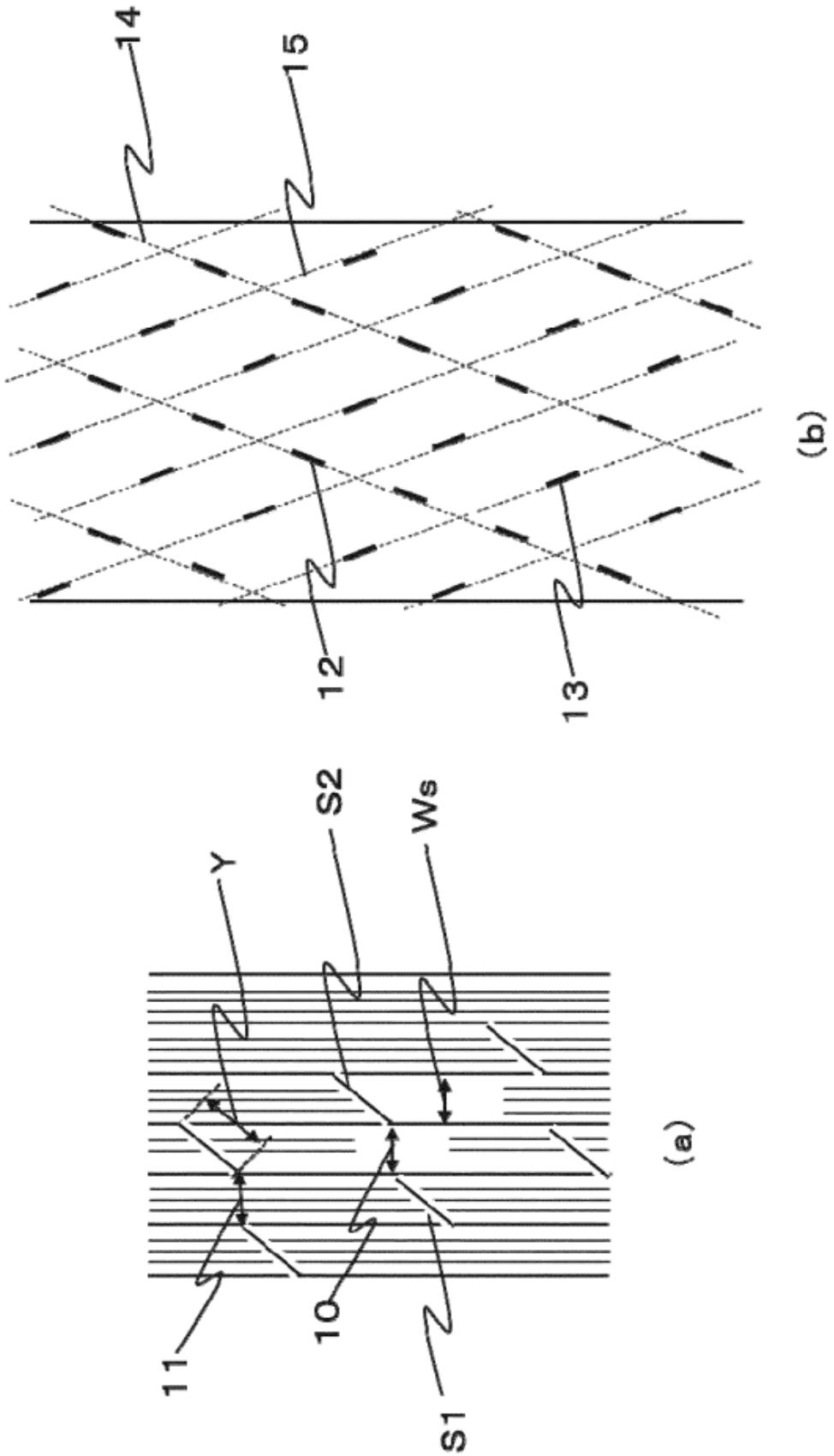
[Fig. 3]



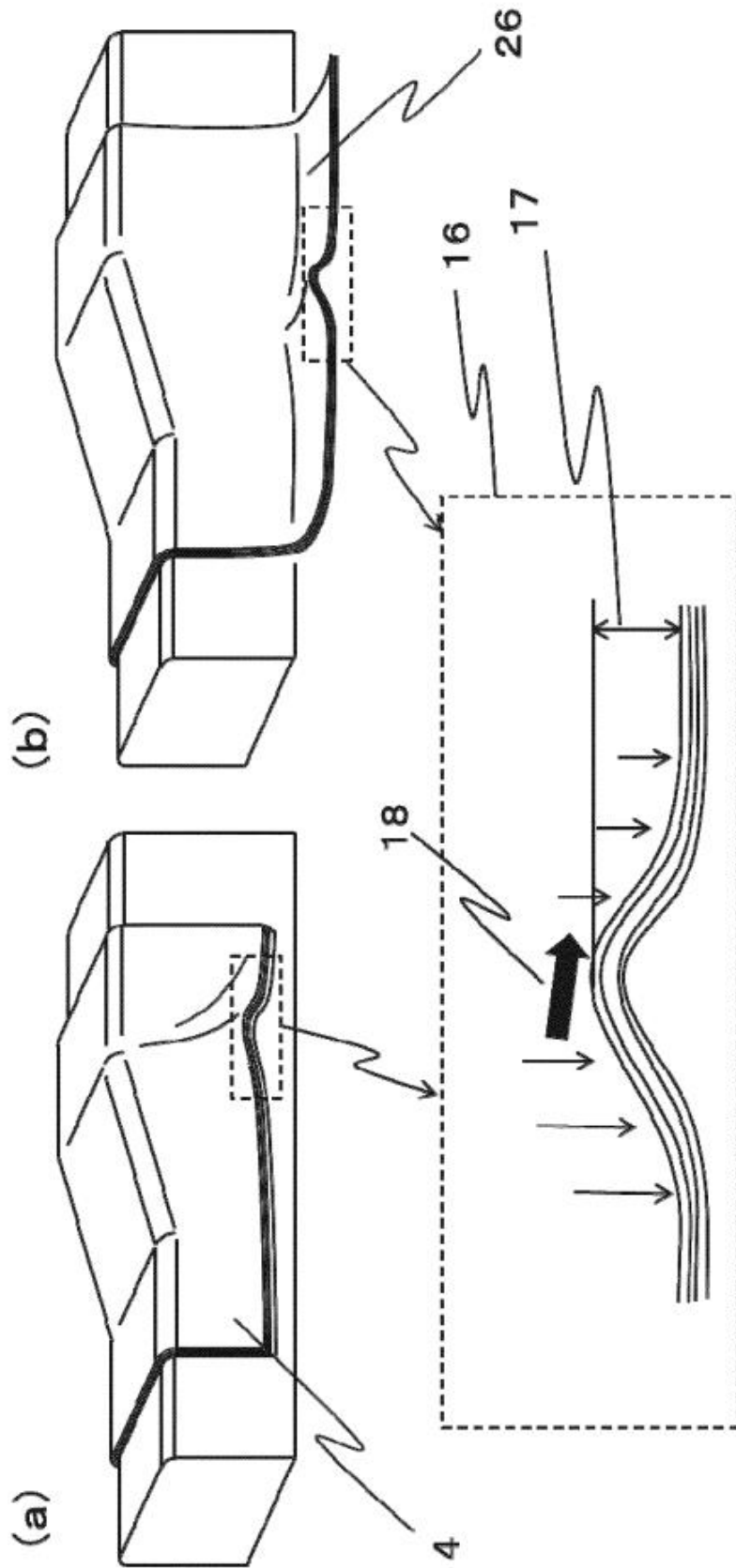
[Fig. 4]



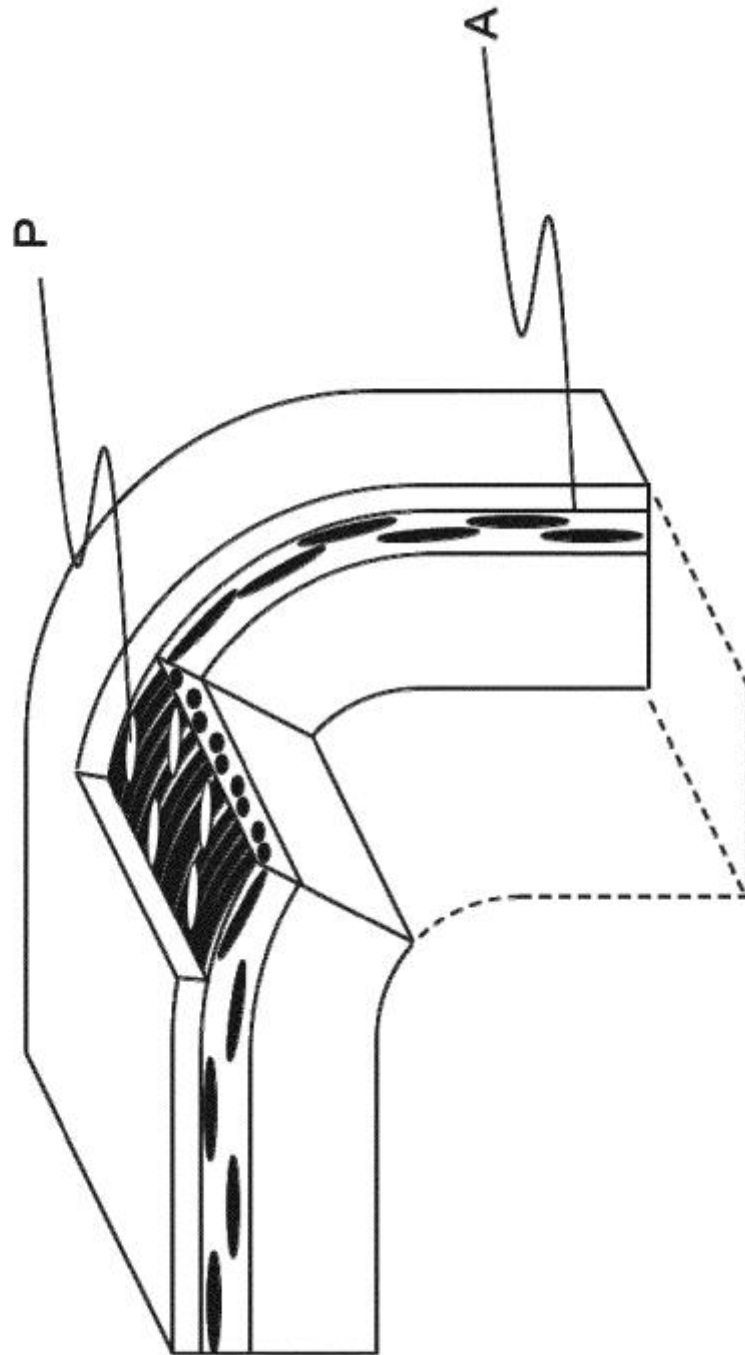
[Fig. 5]



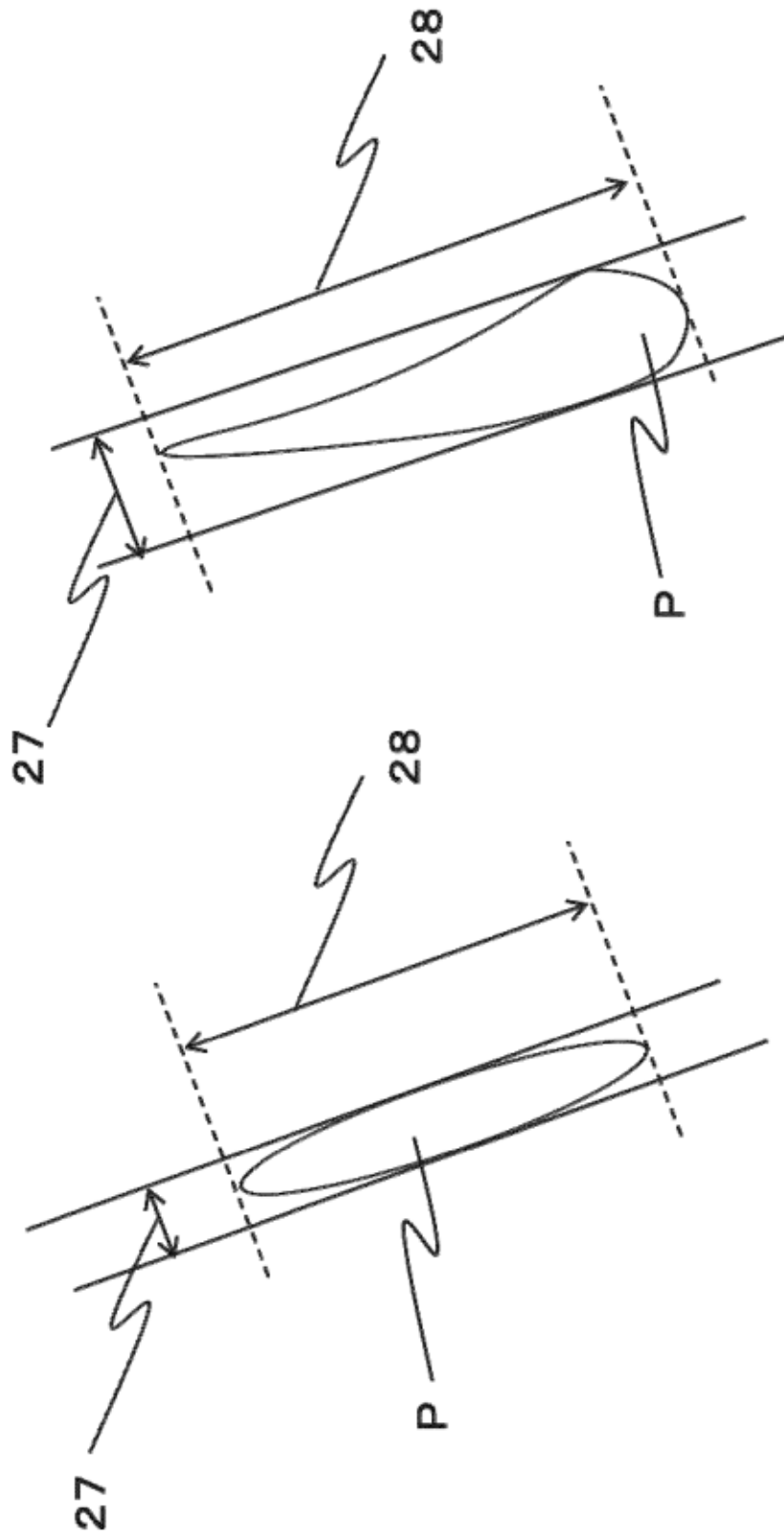
[Fig. 6]



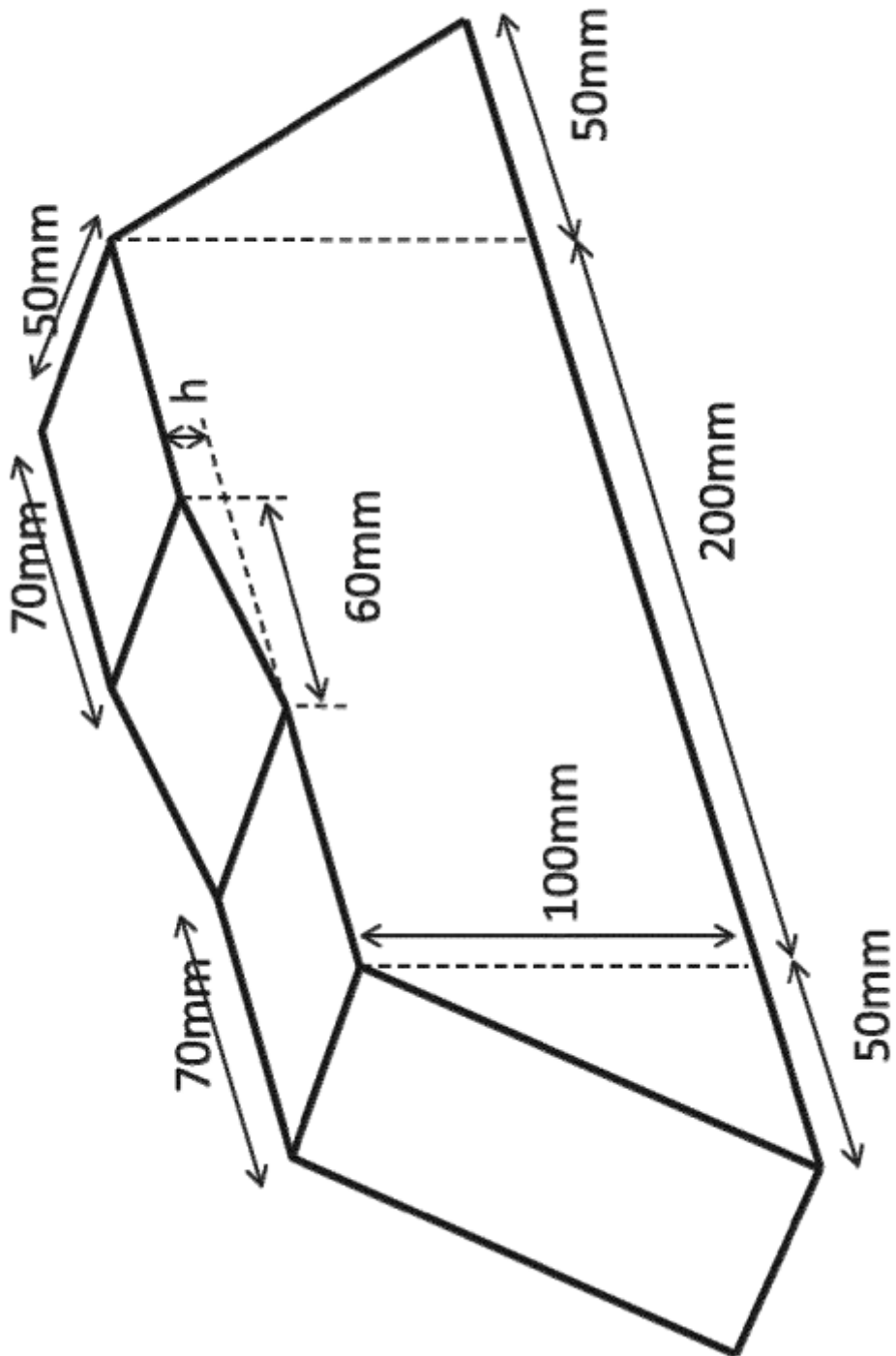
[Fig. 7]



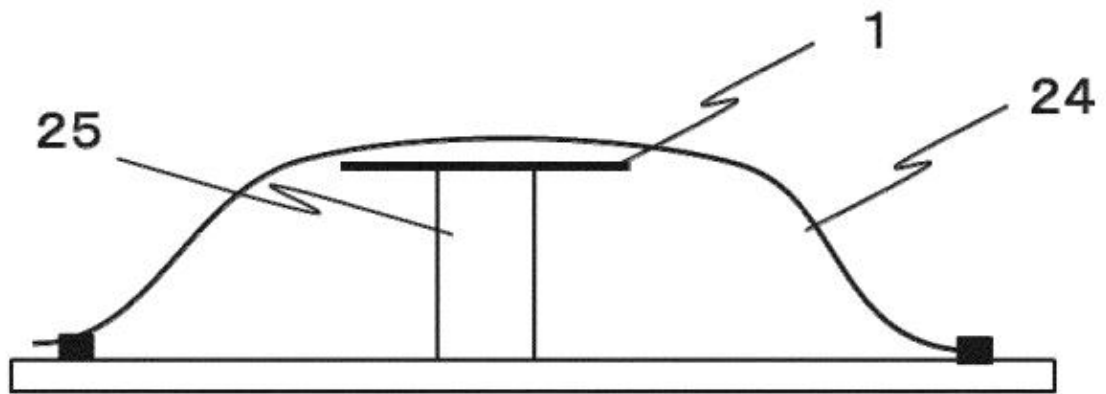
[Fig. 8]



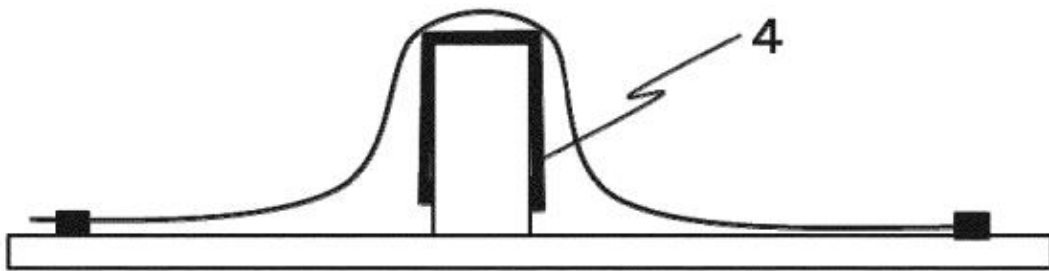
[Fig. 9]



[Fig. 10]



(a)



(b)