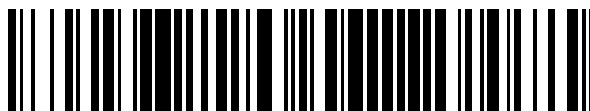


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 497**

51 Int. Cl.:

B29C 70/46 (2006.01)

B29C 70/08 (2006.01)

B29B 11/16 (2006.01)

B29C 70/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2014** **PCT/EP2014/079313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015** **WO15097286**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014** **E 14827451 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3086923**

54 Título: **Mejoras en o relacionadas con laminados**

30 Prioridad:

24.12.2013 GB 201323007

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2020

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road
Duxford, Cambridgeshire CB22 4QD, GB

72 Inventor/es:

STORER, ALISTAIR;
RHODES, MICHAEL y
WHITER, MARK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 762 497 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mejoras en o relacionadas con laminados

5 INTRODUCCIÓN

La presente invención se refiere a materiales reforzados con fibra que comprenden fibras y resinas termoendurecibles y en particular a materiales que se producen apilando capas que comprenden fibra de refuerzo y una resina curable y curando posteriormente la resina dentro de la pila para proporcionar una estructura laminar integral de varias capas de refuerzo de fibra encapsuladas mediante la resina curada. Tales estructuras laminares son fuertes y de peso ligero y se conocen ampliamente y encuentran muchos usos en aplicaciones industriales tales como aplicaciones en automoción y marinas y también en estructuras de aerogeneradores tales como las carcasas usadas para la producción de palas de turbina, los mástiles y los extremos de raíz de los mástiles. También se usan para artículos deportivos tales como para esquís, tablas de surf y similares.

15 ANTECEDENTES

El material fibroso empleado puede ser estopas de materiales textiles tejidos o no tejidos y pueden elegirse según el uso final y las propiedades deseadas de la pieza compuesta. Esta invención se refiere particularmente a sistemas en los que la fibra de refuerzo consiste en estopas multifilamento unidireccionales tales como estopas sustancialmente paralelas, comprendiendo cada estopa una multitud de filamentos sustancialmente paralelos individuales. Los ejemplos de materiales fibrosos que pueden usarse incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono y aramida. De manera similar, la resina termoendurecible que se usa puede depender del uso que se le dé al laminado y las propiedades requeridas. Los ejemplos de resinas termoendurecibles adecuadas incluyen resinas de poliuretano y resinas epoxi. Esta invención se refiere particularmente a sistemas que emplean resinas epoxi líquidas termoendurecibles.

Los materiales de moldeo que comprenden mezclas de material fibroso y resinas termoendurecibles se conocen en ocasiones como materiales preimpregnados y pueden prepararse impregnando el material fibroso con la resina en forma líquida. Algunas resinas termoestables son líquidas a temperatura ambiental y por tanto puede conseguirse impregnación a temperatura ambiental. Sin embargo, habitualmente se prefiere calentar la resina para reducir su viscosidad para ayudar a la impregnación.

La impregnación del material fibroso puede conseguirse depositando la resina sobre una capa de soporte, por ejemplo, haciendo pasar la capa de soporte a través de un baño de la resina líquida y recubriendo la resina sobre la capa de soporte por medio de una rasqueta. La superficie de la capa de soporte que porta la resina puede ponerse entonces en contacto con el material fibroso y presionarse al interior de la capa fibrosa para conseguir la impregnación de la capa fibrosa con la resina. Alternativamente, una película en movimiento de resina puede ponerse en contacto con una capa de soporte en movimiento y entonces ponerse en contacto con una capa fibrosa en un par de rodillos de agarre calentados. En muchas aplicaciones se prefiere emplear dos capas de resina, una en cada lado de la capa fibrosa para producir una estructura intercalada a la que se aplica presión para provocar que la resina fluya al interior de la capa fibrosa para impregnar completamente la capa para formar un material preimpregnado convencional, de modo que la capa contiene en su mayor parte fibras que están completamente incrustadas en resina y queda poco aire en la capa. Estos materiales preimpregnados tienen un contenido en resina en el material preimpregnado que oscila entre el 25 y el 45% en peso del material preimpregnado. En componentes sometidos a una tensión elevada, el contenido de huecos de laminados formados a partir de materiales de moldeo preimpregnados es significativo para el rendimiento, ya que cada hueco es un punto potencial de defecto que reduce las propiedades mecánicas. Por este motivo, los clientes de materiales preimpregnados requieren materiales preimpregnados que produzcan un bajo contenido de huecos reproducible, pero que al mismo tiempo tengan buenas propiedades de manipulación.

Puede atraparse aire durante la fabricación del material de moldeo preimpregnado y durante el apilamiento en el molde de múltiples capas preimpregnadas en una pila de múltiples capas que forma el molde. La impregnación del material fibroso con la resina líquida tal como se describió previamente puede introducir algo de aire en el conjunto de material preimpregnado de la capa fibrosa y la resina durante la impregnación del refuerzo fibroso a menos que este proceso se controle muy cuidadosamente.

También tiende a capturarse aire entre capas de materiales preimpregnados debido a sus superficies pegajosas. Es usual procesar el apilamiento de materiales preimpregnados a vacío (habitualmente en una bolsa de vacío o autoclave) para eliminar el aire de las pilas de laminado. Generalmente, no ha sido posible eliminar completamente el aire interlaminar atrapado y el aire intralaminar (el aire dentro de una única capa de material preimpregnado) de materiales preimpregnados convencional y fabricar laminados que tengan propiedades uniformes a través de la longitud y anchura del laminado.

El aire que se atrapa durante la fabricación del conjunto de material preimpregnado es difícil de eliminar una vez que el material preimpregnado se apila para formar el molde y se procesa el molde, con lo que la resina termoendurecible empieza a curar. La presencia de tal aire en el material preimpregnado da como resultado de

manera invariable huecos en el laminado final. Por tanto, es importante minimizar la formación de burbujas de aire dentro del conjunto de resina-fibra durante y tras la impregnación y antes del inicio del curado de la resina.

Los materiales preimpregnados usados en energía eólica y otras aplicaciones industriales no se curan normalmente en una autoclave. Como resultado, la pieza curada final presenta huecos que reducen las propiedades mecánicas. Además, los materiales preimpregnados usados en estas aplicaciones, en particular en energía eólica, tienden a ser materiales preimpregnados de bajo coste. Como resultado, se favorecen los materiales preimpregnados con menos materiales añadidos o etapas de proceso para mantener un bajo coste. Preferiblemente no se requiere ningún aparato adicional para la producción de un material preimpregnado de este tipo.

Las palas de turbinas para energía eólica se están diseñando en tamaños cada vez más grandes. Esto significa que se necesitan materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas. Por tanto, se requiere un material compuesto adecuado para su uso en palas de aerogeneradores que tenga una porosidad y tenacidad adecuadas cuando se cura fuera de la autoclave.

Un método para mejorar la ventilación de materiales preimpregnados se ejemplifica mediante el documento EP 1 595 689 que da a conocer un conjunto de material preimpregnado que comprende una rejilla tejida de peso ligero que está adherida a la superficie externa de un material preimpregnado. La rejilla está estampada sobre el material preimpregnado en tal grado que menos de la mitad de la circunferencia de las hebras de la rejilla están recubiertas mediante la resina preimpregnada. La desventaja de este material es que no reduce suficientemente la porosidad del material preimpregnado curado.

La publicación PCT WO 00/27632 se refiere a evitar que quede atrapado aire o bien dentro de una capa de material de moldeo (un material preimpregnado) o entre capas adyacentes particularmente cuando se usa fibra de vidrio de peso pesado tal como cinta unidireccional de 1200 g/m² como refuerzo fibroso. La solución proporcionada por el documento WO 00/27632 es proporcionar un material de moldeo de múltiples capas que puede ser un material preimpregnado que comprende una capa de material de resina unidos a al menos una superficie de una capa fibrosa. Según una realización, la capa fibrosa puede estar impregnada parcialmente mediante la capa de resina. Este material tiene la desventaja de que es inestable de manera inherente. Si el material se almacena durante cualquier duración de tiempo antes de su apilamiento en el molde, la resina líquida migra al interior del material fibroso lo que a su vez da como resultado la pérdida de las propiedades de eliminación de aire del material ya que las áreas secas del material fibroso están saturadas con resina. Además, hemos descubierto que para pilas de laminado grandes, normalmente de más de 20 láminas preimpregnadas individuales, este material es menos efectivo en la eliminación de aire inter- e intralaminar, y no proporciona una mejora apreciable de la tenacidad.

El documento WO2013107829 A1 da a conocer un material preimpregnado que comprende un recubrimiento de polvo poroso sobre la superficie de un material preimpregnado para introducir vías de ventilación. Un enfoque de este tipo requiere fases de procesamiento y equipos adicionales y aumenta el coste de producción del material.

El documento EP1317501 B1 da a conocer un material preimpregnado endurecido con la adición de un elemento termoplástico soluble. Este material tiene el problema de una alta fracción de huecos en laminados formados a partir de múltiples capas del material preimpregnado.

El documento US20080260954 A1 da a conocer una estructura de laminado que comprende una resina termoplástica no tejida en combinación con un material de moldeo curable que comprende un material de refuerzo fibroso y un material de resina termoestable.

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

SUMARIO DE LA INVENCION

Según la invención, se proporciona un uso tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a un material o estructura de moldeo que puede moldearse para producir laminados con un número reducido de huecos y un endurecimiento mejorado.

En un aspecto de la presente divulgación se proporciona un material o estructura de moldeo que comprende una capa de refuerzo fibroso, una resina líquida curable y un velo fibroso termoplástico adherido a una superficie del material de moldeo.

Las rejillas y materiales textiles tejidos similares se usan actualmente para mejorar la ventilación de materiales preimpregnados. Estas se adhieren a la superficie de material preimpregnado e introducen canales de ventilación a lo largo de las fibras de la rejilla. Por este motivo, se prefieren los materiales textiles que tienen hilos dispuestos linealmente porque proporcionan una trayectoria de ventilación de aire más corta desde el centro del laminado hasta el borde externo. También se prefiere un material textil tejido porque las ondulaciones en el material textil

proporcionan huecos para una ventilación mejorada. Adicionalmente, tradicionalmente se cree que se requiere un material textil o rejilla no impregnada hecha de una sustancia que permanece como fase independiente a lo largo del ciclo de curado, de modo que se mantengan las vías de ventilación hasta el curado.

Sorprendentemente, hemos encontrado que una resina termoplástica que tiene un punto de fusión por debajo del punto de gelificación de la resina termoestable puede proporcionar una ventilación suficiente para conseguir un laminado curado con una menor porosidad que la de los materiales de moldeo existentes. Además, una resina termoplástica de este tipo también puede proporcionar una mejora en la tenacidad del laminado curado. La resina termoplástica es sólida a temperatura ambiente (21°C).

En una realización preferida, la resina termoplástica está en forma de un velo o rejilla.

Normalmente, los materiales textiles no tejidos carecen de las ondulaciones de un material textil tejido y los materiales textiles no tejidos comprenden normalmente fibras en una disposición aleatoria o no lineal. Por tanto, resulta sorprendente que una estructura de este tipo, cuando se combina con un material preimpregnado, consiga un laminado curado con una menor porosidad que con una rejilla o material textil tejido.

Resina termoplástica

La resina termoplástica puede comprender una resina fenoxi. En una realización preferida, la resina termoplástica comprende un velo fibroso. El velo puede comprender un velo no tejido.

Preferiblemente, el velo termoplástico tiene un peso por unidad de superficie de desde 3 hasta 25 g/m², preferiblemente desde 17 hasta 24 g/m². El velo termoplástico puede comprender una resina fenoxi o resina de polihidroxieté a base de bisfenol A o resina de polihidroxieté con un peso molecular promedio en el intervalo de desde 25.000 hasta 40.000, preferiblemente desde 34.000 hasta 39.000. El velo puede comprender una resina que tiene un punto de fusión en el intervalo de desde 120 hasta 140°C.

En una realización alternativa, la capa no tejida puede comprender fibras discretas distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de un material preimpregnado. Preferiblemente, estas son fibras discontinuas cortadas a una longitud de desde X hasta X mm.

En una realización adicional, el velo se adhiere a la capa fibrosa mediante presión ligera, de modo que menos de la mitad de la circunferencia de las fibras del velo están recubiertas mediante resina. En otra realización, el material o estructura de moldeo está dotado de un velo en uno o ambos lados de la estructura.

Las hebras que forman la rejilla tienen preferiblemente una sección transversal sustancialmente redonda. Los diámetros de las hebras pueden estar en el intervalo de desde 100 hasta 1000 micrómetros, preferiblemente desde 200 hasta 600 micrómetros y más preferiblemente desde 300 hasta 400 micrómetros.

Un aspecto de la divulgación es que las hebras del velo no están impregnadas completamente mediante la resina. Esto ayuda a la ventilación de aire interlaminar entre las capas de material preimpregnado. El grado en el que las hebras del velo están recubiertas con resina puede expresarse mediante el grado de impregnación (DI). El DI indica en qué grado la circunferencia de las hebras de la rejilla están cubiertas con resina. Por tanto, un índice de impregnación de 1,0 significa que las hebras están impregnadas completamente mediante la resina y un índice de impregnación de 0,5 indica que la mitad de la circunferencia de las fibras del velo están recubiertas mediante la resina. La divulgación requiere que las fibras del velo estén recubiertas con la resina preimpregnada en un grado mínimo, justo suficiente para que el velo se adhiera al material preimpregnado para garantizar una manipulación segura. No tiene que estar recubierto completamente mediante la resina, sin embargo, hasta el 50% de la circunferencia de las hebras o más, para garantizar la provisión apropiada de canales de escape de aire. Por tanto, expresado como "grado de impregnación", la divulgación requiere que el grado de impregnación esté entre >0 y <0,5 y preferiblemente entre 0,2 y 0,3.

Para garantizar que los extremos de los canales de aire proporcionados mediante el velo no se obstruyan mediante la resina preimpregnada, el velo puede extenderse hacia fuera más allá de los bordes del material preimpregnado.

Preferiblemente, la rejilla debe sobresalir más allá de los bordes del material preimpregnado de 2 a 30, en particular de 10 a 20 mm.

En otra realización, el velo puede estar presente en una o en ambas superficies del material o estructura de moldeo.

En otra realización, el velo puede estar ubicado en los intersticios entre estopas. En una realización, el velo está dispuesto en al menos el primer lado de la capa de refuerzo fibroso, estando parte del velo en los intersticios entre estopas. El velo en los intersticios proporciona una trayectoria de ventilación en las direcciones intralaminar e interlaminar. Por tanto, esto proporciona la extracción de cualquier aire atrapado u otra materia gaseosa en la dirección x, y y z del material. Esto resulta ventajoso cuando múltiples capas del material de moldeo forman una

estructura de laminado. La capa fibrosa puede formarse mediante un proceso en el que una capa de estopas fibrosas unidireccionales que opcionalmente están impregnadas completamente con resina líquida se superpone a una capa de estopas fibrosas unidireccionales no impregnadas opcionalmente secas y se consolida la estructura de modo que la resina penetra en los espacios entre las estopas no impregnadas pero deja los espacios entre los filamentos dentro de las estopas al menos parcialmente no impregnadas. El velo puede insertarse entre estas capas a medida que se superponen, de modo que se ubica en los intersticios.

Resina termoestable

La resina termoestable garantiza que el material tenga una estructura adecuada a temperatura ambiente para permitir la manipulación del material. Esto se consigue porque a temperatura ambiente (23°C), la resina tiene una viscosidad relativamente alta, normalmente en el intervalo de desde 1000 hasta 100.000 Pa.s, más normalmente en el intervalo de desde 5000 Pa.s hasta 500.000 Pa.s. Además, la resina puede ser pegajosa. La pegajosidad es una medida de la adhesión de un material preimpregnado a una superficie de herramienta o a otras láminas de material preimpregnado en un conjunto. La pegajosidad puede medirse en relación con la propia resina o en relación con el material preimpregnado según el método dado a conocer en "Experimental analysis of prepreg tack", Dubois *et al*, (LaMI)UBP/IFMA, 5 de marzo de 2009. Esta publicación da a conocer que la pegajosidad puede medirse de manera objetiva y repetible usando los equipos descritos en la misma y midiendo la fuerza de separación máxima para una sonda que se pone en contacto con la resina o material preimpregnado a una presión inicial de 30 N a una temperatura constante de 30°C y que se desplaza posteriormente a una tasa de 5 mm/min. Para estos parámetros de contacto de sonda, la pegajosidad F/F_{ref} para la resina está en el intervalo de desde 0,1 hasta 0,6, siendo $F_{ref} = 28,19$ N y siendo F la fuerza de separación máxima. Para un material preimpregnado, la pegajosidad F/F_{ref} está en el intervalo de desde 0,1 hasta 0,45 para F/F_{ref} , siendo $F_{ref} = 28,19$ N y siendo F la fuerza de separación máxima. Sin embargo, una malla, red o rejilla de soporte fibrosa también puede estar ubicada en al menos una superficie externa del refuerzo fibroso para potenciar adicionalmente la integridad del material o estructura durante la manipulación, el almacenamiento y el procesamiento.

En una realización adicional, el material de moldeo puede comprender estopas no impregnadas y estopas al menos parcialmente impregnadas. El refuerzo fibroso parcialmente impregnado puede ser un refuerzo unidireccional o un refuerzo fibroso tejido o un refuerzo fibroso no tejido.

Por tanto, una realización de la presente divulgación proporciona un material o estructura de moldeo que comprende una capa de refuerzo fibroso unidireccional y una resina líquida curable, en el que el refuerzo fibroso comprende una pluralidad de estopas multifilamento, en las que se proporciona resina en el primer lado del refuerzo fibroso y al menos penetra en los intersticios entre las estopas del refuerzo fibroso y deja el interior de las estopas al menos parcialmente libre de resina.

En una realización adicional, la divulgación proporciona un material o estructura de moldeo que comprende una capa de refuerzo fibroso y una resina líquida curable, en el que la capa de refuerzo fibroso comprende una pluralidad de estopas multifilamento unidireccionales, en las que se proporciona resina en un primer lado de la capa de refuerzo fibroso y en las que los intersticios entre las estopas están al menos impregnados parcialmente con la resina y la resina solo penetra parcialmente en el interior de las estopas individuales y el segundo lado de la capa de refuerzo fibroso está al menos parcialmente libre de resina.

En una realización adicional, la divulgación proporciona una pila de tales materiales o estructuras de moldeo.

El material o estructura de moldeo de la divulgación puede especificarse mediante su contenido en resina y/o su volumen de fibras y volumen de resina y/o su grado de impregnación medido mediante la prueba de captación de agua.

El contenido en resina y en fibras de materiales o estructuras de moldeo no curados se determinan según la norma ISO 11667 (método A) para materiales o estructuras de moldeo que contienen material fibroso que no comprende carbono unidireccional. El contenido en resina y en fibras de materiales o estructuras de moldeo no curados que contienen material fibroso de carbono unidireccional se determinan según la norma DIN EN 2559 A (código A). El contenido en resina y en fibras de materiales o estructuras de moldeo curados que contienen material fibroso de carbono se determinan según la norma DIN EN 2564 A.

El % en volumen de fibras y resina de un material o estructura de moldeo preimpregnado puede determinarse a partir del % en peso de fibra y resina dividiendo el % en peso entre la respectiva densidad de la resina y fibra de carbono.

El % de impregnación de una estopa o material fibroso que se impregna con resina se mide por medio de una prueba de recogida de agua.

La prueba de recogida de agua se lleva a cabo tal como sigue. Se cortan seis tiras de material preimpregnado de un tamaño de 100 (+/-2) mm x 100 (+/-2) mm. Se elimina cualquier material de lámina de soporte. Las muestras se

pesan cerca del 0,001 g más próximo (W1). Las tiras se colocan entre placas de aluminio con soporte de PTFE, de modo que 15 mm de la tira de material preimpregnado sobresale del conjunto de placas con soporte de PTFE en un extremo y mediante lo cual la orientación de las fibras del material preimpregnado se extiende a lo largo de la parte sobresaliente. Se coloca una pinza en el extremo opuesto, y se sumergen 5 mm de la parte sobresaliente en agua que tiene una temperatura de 23°C, una humedad en el aire relativa del 50% +/- 35%, y a una temperatura ambiental de 23°C. Tras 5 minutos de inmersión, la muestra se retira del agua y se elimina cualquier agua exterior con papel secante. La muestra se pesa entonces de nuevo W2. El porcentaje de captación de agua WPU(%) se calcula entonces promediando los pesos medidos para las seis muestras tal como sigue: $WPU(\%) = \frac{(\langle W2 \rangle - \langle W1 \rangle)}{\langle W1 \rangle} \times 100$. El WPU(%) es indicativo del grado de impregnación de resina (DRI).

Los valores de recogida de agua para el material de moldeo y las estopas preimpregnados no curados de la divulgación pueden estar en el intervalo de desde el 1 hasta el 90%, del 5 al 85%, del 10 al 80%, del 15 al 75%, del 15 al 70%, del 15 al 60%, del 15 al 50%, del 15 al 40%, del 15 al 35%, del 15 al 30%, del 20 al 30%, del 25 al 30% y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

Normalmente, los valores para el contenido en resina en peso para el material preimpregnado no curado de la divulgación están en los intervalos de desde el 15 hasta el 70% en peso del material preimpregnado, desde el 18 hasta el 68% en peso del material preimpregnado, desde el 20 hasta el 65% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 60% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 55% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 50% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 45% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 40% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 35% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 30% en peso del material preimpregnado, desde el 30 hasta el 55% en peso del material preimpregnado, desde el 35 hasta el 50% en peso del material preimpregnado y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

Finalmente, los valores para el contenido en resina en volumen para las estopas preimpregnadas no curadas de la divulgación están en los intervalos de desde el 15 hasta el 70% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 18 hasta el 68% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 20 hasta el 65% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 60% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 55% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 50% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 45% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 40% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 35% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 30% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 30 hasta el 55% en volumen de la estopa preimpregnada, desde el 35 hasta el 50% en volumen de la estopa preimpregnada y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente. Los valores para el contenido en resina en peso para las estopas preimpregnadas no curadas de la invención están en los intervalos de desde el 15 hasta el 70% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 18 hasta el 68% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 20 hasta el 65% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 60% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 55% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 50% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 45% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 40% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 35% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 25 hasta el 30% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 30 hasta el 55% en peso de la estopa preimpregnada, desde el 35 hasta el 50% en peso de la estopa preimpregnada y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

El término material preimpregnado o material semiimpregnado se usa en el presente documento para describir un material o estructura de moldeo en el/la que el material fibroso se ha impregnado con la resina líquida hasta el grado deseado y la resina líquida está sustancialmente sin curar.

Las estopas empleadas en la presente divulgación están constituidas por una pluralidad de filamentos individuales. Puede haber muchos miles de filamentos individuales en una única estopa. La estopa y los filamentos dentro de la estopa son generalmente unidireccionales con los filamentos individuales alineados sustancialmente en paralelo. En una realización preferida, las estopas dentro del material o estructura de moldeo de la divulgación son sustancialmente paralelas entre sí y se extienden a lo largo de la dirección de desplazamiento empleada para el procesamiento de la estructura. Normalmente, el número de filamentos en una estopa puede oscilar entre 2.500 y de 10.000 a 50.000 o más. Estopas de aproximadamente 25.000 filamentos de carbono están disponibles de Toray y estopas de aproximadamente 50.000 filamentos de carbono están disponibles de Zoltek.

Los materiales preimpregnados de esta divulgación pueden producirse a partir de resinas epoxi disponibles normalmente que pueden contener un endurecedor y opcionalmente un acelerador. En una realización preferida, la resina epoxi está libre de un endurecedor tradicional, tal como dicianodiamida, y en particular hemos encontrado que pueden obtenerse estos materiales preimpregnados deseables mediante el uso de un agente de curado a base de urea o derivado de urea en ausencia de un endurecedor tal como dicianodiamida. La cantidad relativa del agente de curado y la resina epoxi que debe usarse dependerá de la reactividad de la resina y la naturaleza y la cantidad del refuerzo fibroso en el material preimpregnado. Normalmente se usa desde el 0,5 hasta el 10% en peso del agente de curado a base de urea o derivado de urea basado en el peso de resina epoxi.

Los laminados producidos a partir de los materiales preimpregnados de esta divulgación pueden contener menos del 3% en volumen de huecos, o menos del 1% en volumen de huecos, normalmente menos del 0,5% en volumen y particularmente menos del 0,1% en volumen basado en el volumen total del laminado medido mediante el análisis microscópico de 20 secciones transversales espaciadas que miden 30 x 40 mm en sección transversal (espaciado de 5 cm) de una muestra curada del laminado. La sección transversal se pule y se analiza bajo un microscopio a lo largo de un ángulo de visión de 4,5 a 3,5 mm para determinar el área superficial de los huecos en relación con el área superficial total de cada sección transversal de la muestra y estas mediciones se promedian para el número de secciones transversales. Este método para determinar la fracción de huecos se usa dentro del contexto de esta solicitud, aunque están disponibles métodos estandarizados alternativos, tal como la norma DIN EN 2564. Sin embargo, se espera que estos métodos proporcionen resultados comparativos en relación con el análisis microscópico esbozado en el presente documento. Además, se evalúa el tamaño máximo de los huecos en cada sección de ángulo de visión y este número se promedia en las 20 muestras. El área superficial promedio de los huecos se toma como el valor del contenido de huecos en volumen.

Los materiales preimpregnados de esta divulgación se usan normalmente en una ubicación diferente a en la que se fabrican y por tanto requieren manipulabilidad. Por tanto, se prefiere que estén secos o tan secos como sea posible y tengan una baja pegajosidad superficial. Por tanto, se prefiere usar resinas curables líquidas de alta viscosidad. La invención tiene el beneficio añadido adicional que los materiales preimpregnados tienen una estabilidad en almacenamiento mejorada en comparación con materiales preimpregnados completamente impregnados.

El material preimpregnado se dota preferiblemente de una o más láminas de soporte para facilitar la manipulación del material y/o el enrollamiento del material. La lámina de soporte puede comprender un material a base de poliolefina tal como polietileno, polipropileno y/o copolímeros de los mismos. La lámina de soporte puede comprender estampaciones. Esto tiene la ventaja de dotar al material preimpregnado de una estructura superficial de ventilación de aire. La estructura superficial de ventilación de aire que comprende canales estampados que permiten que escape aire durante el procesamiento. Esto es particularmente útil ya que impide el atrapamiento entre láminas, ya que el aire entre láminas se retira de manera efectiva a través de los canales superficiales de ventilación de aire.

Los materiales preimpregnados de esta divulgación están previstos para apilarse con otros materiales compuestos (por ejemplo, otros materiales preimpregnados que también pueden ser según esta divulgación o pueden ser otros materiales preimpregnados) para producir un laminado curable o una pila de material preimpregnado. El material preimpregnado se produce normalmente como un rollo de material preimpregnado y en vista de la naturaleza pegajosa de tales materiales, generalmente se proporciona una lámina de soporte para posibilitar que el rollo se despliegue en el punto de uso. Por tanto, preferiblemente el material preimpregnado según la divulgación comprende una lámina de soporte en una cara externa.

Los materiales preimpregnados de esta divulgación se producen impregnando el material fibroso con la resina epoxi. La viscosidad de la resina y las condiciones empleadas para la impregnación se seleccionan para posibilitar el grado de impregnación deseado. Se prefiere que durante la impregnación la resina tenga una viscosidad de desde 0,1 Pa.s hasta 100 Pa.s, preferiblemente desde 6 hasta 100 Pa.s, más preferiblemente desde 18 hasta 80 Pa.s e incluso más preferiblemente desde 20 hasta 50 Pa.s. Con el fin de aumentar la tasa de impregnación, el proceso puede llevarse a cabo a una temperatura elevada de modo que se reduce la viscosidad de la resina. Sin embargo, no tiene que ser tan caliente durante una duración de tiempo suficiente como para que se produzca el curado prematuro de la resina. Por tanto, el proceso de impregnación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de desde 40°C hasta 110°C, más preferiblemente de 60°C a 80°C. Se prefiere que el contenido en resina de los materiales preimpregnados sea tal que tras el curado la estructura contenga desde el 30 hasta el 40% en peso, preferiblemente del 31 al 37% en peso, más preferiblemente del 32 al 35% en peso de la resina. La cantidad relativa de resina y estopa multifilamento, la velocidad lineal de impregnación, la viscosidad de la resina y la densidad de las estopas multifilamento deben estar correlacionadas para conseguir el grado de impregnación deseado entre las estopas y para dejar espacios entre los filamentos individuales dentro de las estopas que no están ocupadas por la resina.

La resina puede extenderse sobre la superficie externa de un rodillo y recubrirse sobre un papel u otro material de soporte para producir una capa de resina curable. La composición de resina puede ponerse entonces en contacto con las estopas multifilamento para la impregnación quizás mediante el paso a través de rodillos. La resina puede estar presente en una o dos láminas de material de soporte, que se ponen en contacto con uno o ambos lados de las estopas y se consolidan tal como haciéndolas pasar a través de rodillos de consolidación calentados para provocar el grado de impregnación deseado. Alternativamente, la resina puede aplicarse mediante un baño de resina conduciendo las estopas a través de la resina (impregnación de fibra directa). La resina también puede comprender un disolvente que se evapora tras la impregnación de las estopas de fibra.

En los procesos de impregnación, la resina puede mantenerse en forma líquida en un baño de resina o bien al ser una resina que es líquida a temperatura ambiental o bien al fundirse si es una resina que es sólida o semisólida a temperatura ambiental. La resina líquida puede aplicarse entonces a un soporte empleando una rasqueta para producir una película de resina sobre una capa separable tal como película de polietileno o papel. Las estopas de

fibra pueden colocarse entonces en la resina y opcionalmente puede proporcionarse una segunda capa de resina encima de las estopas de fibra y entonces consolidarse.

Puede aplicarse una lámina de soporte o bien antes o bien tras la impregnación de la resina. Sin embargo, normalmente se aplica antes o durante la impregnación ya que puede proporcionar una superficie no pegajosa sobre la que aplicar la presión requerida para provocar que la resina impregne la capa fibrosa.

La resina epoxi usada en la preparación del material preimpregnado tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi (EEW, *Epoxi 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.

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), epoxinovolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, 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 glicídicos o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxi difuncionales pueden seleccionarse de diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidildihidroxinaftaleno, o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir aquellas a base de epoxinovolacas 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 preferiblemente también comprende 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 bajo el nombre comercial Urone®. Además de un agente de curado, un acelerador adecuado tal como un agente de curado a base de amina latente, tal como dicianopoliamida (DICY).

Por consiguiente, la presente divulgación proporciona un material de moldeo preimpregnado para fabricar un material compuesto reforzado con fibra, comprendiendo el material preimpregnado una capa de refuerzo fibroso completamente impregnada mediante un material de resina de matriz, teniendo el material de resina un módulo de almacenamiento G' de desde 3×10^5 Pa hasta 1×10^8 Pa y un módulo de pérdida G'' de desde 2×10^6 Pa hasta 1×10^8 Pa.

Preferiblemente, el material de resina tiene un módulo de almacenamiento G' de desde 1×10^6 Pa hasta 1×10^7 Pa, más preferiblemente desde 2×10^6 Pa hasta 4×10^6 Pa.

Preferiblemente, el material de resina tiene un módulo de pérdida G'' de desde 5×10^6 Pa hasta 1×10^7 Pa, más preferiblemente desde 7×10^6 Pa hasta 9×10^6 Pa.

Preferiblemente, el material de resina tiene una viscosidad compleja de desde 5×10^5 Pa hasta 1×10^7 Pa.s, más preferiblemente desde $7,5 \times 10^5$ Pa hasta 5×10^6 Pa.s.

Preferiblemente, el material de resina tiene una viscosidad compleja de desde 1×10^6 Pa hasta 2×10^6 Pa.s, más preferiblemente desde 5 hasta 30 Pa.s a 80°C. Preferiblemente, el material de resina tiene una viscosidad de desde 10 hasta 25 Pa.s a 80°C. Preferiblemente, el material de resina es una resina epoxi.

Hemos descubierto que las propiedades de módulo de almacenamiento y de módulo de pérdida mencionadas anteriormente permiten que la estructura de ventilación de aire permanezca en su sitio durante la manipulación, el

almacenamiento y el apilamiento del material o estructura de moldeo preimpregnado hasta el inicio del procesamiento cuando la pila de laminado se calienta hasta temperaturas por encima de 40°C y se aplica una presión de vacío, incluso si se apilan múltiples láminas (pilas de 20, 30, 40, 60 o incluso más láminas).

- 5 Preferiblemente, el material de moldeo preimpregnado es alargado en una dirección longitudinal del mismo y el refuerzo fibroso es unidireccional a lo largo de la dirección longitudinal del material preimpregnado.

Preferiblemente, las superficies principales opuestas del material o estructura de moldeo preimpregnado están estampadas con una red de canales en las mismas.

- 10 El comportamiento de materiales preimpregnados termoendurecibles es altamente viscoelástico a las temperaturas de apilamiento típicas usadas. La parte sólida elástica almacena energía de deformación como potencia elástico recuperable, mientras que un líquido viscoso fluye de manera irreversible bajo la acción de fuerzas externas.

- 15 Esta viscosidad compleja se obtiene usando un reómetro para aplicar un experimento de oscilación. A partir de esto se conoce el módulo complejo G^* derivado como la oscilación compleja que se aplica al material (Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981).

- 20 En materiales viscoelásticos, la tensión y el esfuerzo estarán desfasados mediante un delta de ángulo. 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.

- 25 G^* es el módulo complejo. 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°, y para un líquido puramente viscoso, $G' = 0$ y el delta de ángulo de fase es 90°.

- 30 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 y mantener una trayectoria abierta al aire durante más tiempo. Por tanto la resina usada en los materiales preimpregnados de la presente divulgación 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°C).

- 35 El material de resina tiene preferiblemente un delta de ángulo de fase tal que el valor de delta aumenta al menos 25°C a lo largo de un intervalo de temperatura de desde 10 hasta 25°C. Opcionalmente, el valor del delta de ángulo de fase aumenta en un valor de desde 25 hasta 70°C a lo largo de un intervalo de temperatura de desde 10 hasta 25°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°C a lo largo de un intervalo de temperatura de desde 10 hasta 25°C. Opcionalmente, el valor del delta de ángulo de fase no es más de 70°C y/o al menos 50 grados a al menos un valor dentro del intervalo de temperatura de desde 12,5 hasta 25°C.

- 45 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 divulgación se midieron a la temperatura de aplicación (es decir una temperatura de apilamiento de 20°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°C hasta -10°C a 2°C/mm con un desplazamiento controlado de 1×10^{-4} radianes a una frecuencia de 1 Hz y un hueco de 1000 micrómetros.

- 50 Normalmente, la rigidez del material preimpregnado viscoelástico se caracteriza porque la resina presenta una respuesta reológica elástica alta. La reología de la resina se caracteriza por un módulo de almacenamiento G' de la resina, preferiblemente entre 3×10^5 Pa y 1×10^8 Pa a 20°C, más preferiblemente desde 1×10^6 Pa hasta 1×10^7 Pa, aún más preferiblemente desde 2×10^6 Pa hasta 4×10^6 Pa. Cuanto mayor es el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, mayor serán las propiedades de transporte de aire de la pila de material preimpregnado. Sin embargo, el límite superior del módulo de almacenamiento está limitado porque de lo contrario el material preimpregnado se volvería demasiado rígido y desarrollaría una tendencia a romperse a medida que se lamina el material preimpregnado incluso sobre la curvatura suave típica en un mástil de aerogenerador.

- 60 En la fabricación de un elemento estructural en forma de un mástil o viga usando el material o estructura de moldeo preimpregnado de la presente divulgación, la resina tiene preferiblemente un alto módulo de pérdida G'' de entre 2×10^6 Pa y 1×10^8 Pa a 20°C, más preferiblemente desde 5×10^6 Pa hasta 1×10^7 Pa, aún más preferiblemente desde 7×10^6 Pa hasta 9×10^6 Pa.

65

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

Además, tal como se ha establecido anteriormente, la viscosidad de la resina en el material de moldeo es relativamente alta. Esto proporciona que antes de la fase de curado, que se lleva a cabo normalmente a una temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura mayor de 75°C, siendo una temperatura de curado típica 80°C o mayor, la resina presenta propiedades de flujo bajas o incluso insignificantes. El material de resina tiene preferiblemente una viscosidad de desde 5 hasta 30 Pa.s a 80°C, más preferiblemente desde 10 hasta 25 Pa.s a 80°C. En esta memoria descriptiva, la viscosidad de flujo de resina durante el ciclo de curado 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: temperatura creciente de desde 30 hasta 130°C 2°C/mm con una tensión de cizallamiento de 3,259 Pa, hueco: 1000 micrómetros.

Refuerzo

Las estopas multifilamento usadas en el refuerzo fibroso pueden comprender filamentos agrietados (es decir rotos por estiramiento), discontinuos o continuos de manera selectiva. Los filamentos pueden estar hechos de una amplia variedad de materiales, tales como carbono, fibra basáltica, grafito, vidrio, polímeros metalizados, aramida y mezclas de los mismos. Las estopas de fibra de vidrio y de carbono son estopas de fibra de carbono preferidas, prefiriéndose para carcasas de aerogeneradores de una longitud por encima de 40 metros tal como desde 50 hasta 60 metros. Las fibras estructurales son estopas individuales constituidas por una multiplicidad de fibras individuales unidireccionales. Normalmente, las fibras tendrán una sección transversal circular o casi circular con un diámetro para carbono en el intervalo de desde 3 hasta 20 μm , preferiblemente desde 5 hasta 12 μm . Para otras fibras, incluyendo vidrio, el diámetro puede estar en el intervalo de desde 3 hasta 600 μm , preferiblemente desde 10 hasta 100 μm . Pueden usarse diferentes estopas en diferentes materiales preimpregnados según la divulgación y puede usarse diferentes materiales preimpregnados juntos para producir un laminado curado según las propiedades requeridas del laminado curado.

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 divulgación, forma 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. Las fibras preferidas son fibras de carbono y 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 divulgación 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 fibras dentro del refuerzo fibroso es generalmente de 80-4000 g/m², preferiblemente 100-2500 g/m² y de manera especialmente preferible 150-2000 g/m². El número de filamentos de carbono por estopa puede variar entre 3000 y 320.000, de nuevo preferiblemente entre 6.000 y 160.000 y lo más preferiblemente entre 12.000 y 48.000. Para refuerzos de fibra de vidrio, las fibras de 600-2400 tex están adaptadas particularmente.

Las capas a modo de ejemplo de estopas fibrosas unidireccionales están hechas de fibras de carbono HexTow®, que están disponibles de Hexcel Corporation. Las fibras de carbono HexTow® 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 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.

Una pila de materiales preimpregnados para preparar laminados curados puede contener más de 40 capas de material preimpregnado, normalmente más de 60 capas y en ocasiones más de 80 capas, algunos o todos de los cuales pueden ser materiales preimpregnados según la presente divulgación. Una o más de las capas de material preimpregnado en la pila pueden curarse o curarse previamente para procesar en parte la resina en la capa de material preimpregnado. Sin embargo, se prefiere que todos los materiales preimpregnados sean según la divulgación. Normalmente, la pila tendrá un grosor de desde 1 cm hasta 10 cm, preferiblemente desde 2 cm hasta 8 cm, más preferiblemente desde 3 hasta 6 cm.

Aditivos

Las resinas epoxi pueden volverse frágiles tras incluir adicionalmente materiales de curado y endurecimiento además del velo de la divulgación con la resina para conferir una durabilidad adicional aunque pueden dar como resultado un aumento no deseable en la viscosidad de la resina.

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

Procesamiento

Una vez preparado, el material preimpregnado puede enrollarse de modo que pueda almacenarse durante un periodo de tiempo. Entonces puede desenrollarse y cortarse según se desee y opcionalmente apilarse con otros materiales preimpregnados para formar una pila de material preimpregnado en un molde o en una bolsa de vacío que posteriormente se coloca en un molde y se cura.

Una vez preparado, el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado se cura mediante la exposición a una temperatura elevada, y opcionalmente presión elevada, para producir un laminado curado. Tal como se comentó anteriormente, los materiales preimpregnados de la presente invención pueden proporcionar propiedades mecánicas excelentes sin requerir las altas presiones encontradas en un proceso en autoclave.

Por tanto, en un aspecto adicional, la divulgación se refiere a un proceso de curado de la resina termoendurecible dentro de un material preimpregnado o una pila de material preimpregnado tal como se describe en el presente documento, implicando el proceso exponer el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado a una temperatura suficiente para inducir el curado de la composición de resina termoendurecible y se lleva a cabo preferiblemente a una presión de menos de 3,0 bares absolutos.

El proceso de curado puede llevarse a cabo a una presión de menos de 2,0 bares absolutos, preferiblemente menos de 1 bar absoluto. En una realización particularmente preferida, la presión es menor que la presión atmosférica. El proceso de curado puede llevarse a cabo a una o más temperaturas en el intervalo de desde 80 hasta 200°C durante un tiempo suficiente para curar la composición de resina termoendurecible hasta el grado deseado.

El curado a una presión próxima a la presión atmosférica puede conseguirse mediante la denominada técnica de bolsa de vacío. Esta implica colocar el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado en una bolsa hermética y crear un vacío en el interior de la bolsa. Esto tiene el efecto de que la pila de material preimpregnado experimenta una presión de consolidación de hasta la presión atmosférica, dependiendo del grado de vacío aplicado.

Una vez curado, el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado para a ser un laminado compuesto, adecuado para su uso en una aplicación estructural, por ejemplo una estructura aeroespacial o una pala de aerogenerador.

Tales laminados compuestos pueden comprender fibras estructurales a un nivel de desde el 45% hasta el 75% en volumen (fracción en volumen de fibras), preferiblemente desde el 55% hasta el 70% en volumen, más preferiblemente desde el 58% hasta el 65% en volumen (norma DIN EN 2564 A).

Las propiedades únicas de las capas de peso ligero, tales como capas fibrosas tejidas y no tejidas, y otras capas de polímero termoplástico estructuradas similares, usadas en esta divulgación hacen posible curar los laminados usando tales capas en un proceso fuera de autoclave. Este proceso de presión relativamente baja y curado de bajo coste puede usarse porque la tolerancia al daño (por ejemplo, compresión tras el impacto - CAl) del laminado curado no es sustancialmente menor que la tolerancia al daño conseguida usando la presión mayor y el gasto mayor de una autoclave. Por el contrario, el curado fuera de autoclave de laminados que tienen zonas intercaladas endurecidas con partículas termoplásticas insoluble produce laminados curados que tienen tolerancias al daño que están reducidas significativamente.

La invención tiene aplicabilidad en la producción de una amplia variedad de materiales. Un uso particular es en la producción de palas y mástiles de aerogeneradores. Las palas de aerogeneradores típicas comprenden dos carcasas largas que se unen para formar la superficie externa de la pala y un mástil de soporte dentro de la pala y que se extiende al menos parcialmente a lo largo de la longitud de la pala. Las carcasas y el mástil pueden producirse curando los materiales preimpregnados o pilas de materiales preimpregnados de la presente divulgación.

La longitud y la forma de las carcassas varían, pero la tendencia es usar palas más largas (que requieren carcassas más largas) lo que a su vez puede requerir carcassas más gruesas y una secuencia especial de materiales preimpregnados dentro de la pila que debe curarse. Esto plantea requisitos especiales a los materiales a partir de los que se preparan. Se prefieren materiales preimpregnados a base de estopas de fibra de carbono multifilamento unidireccionales para palas de una longitud de 30 metros o más, particularmente aquellas de una longitud de 40 metros o más, tal como de 45 a 65 metros. La longitud y la forma de las carcassas también pueden conducir al uso de diferentes materiales preimpregnados dentro de la pila a partir de la que se producen las carcassas y pueden conducir también al uso de diferentes materiales preimpregnados a lo largo de la longitud de la carcassa. En vista de su tamaño y complejidad, el proceso preferido para la fabricación de componentes de energía eólica tales como carcassas y mástiles es proporcionar los materiales preimpregnados apropiados dentro de una bolsa de vacío, que se coloca en un molde y se calienta hasta la temperatura de curado. La bolsa puede evacuarse antes o después de colocarse dentro del molde.

La reducción en el número de huecos en los laminados es particularmente útil a la hora de proporcionar carcassas y/o mástiles y/o topes de mástiles para palas de aerogeneradores que tienen propiedades mecánicas uniformes. Particularmente los mástiles y las partes de los mismos están sujetos a altas cargas. Cualquier reducción en el contenido de hueco mejora enormemente el rendimiento mecánico de estas piezas. Esto permite a su vez construir las piezas con un peso reducido (por ejemplo, reduciendo el número de capas de material preimpregnado) en comparación con una pieza similar que tendría un mayor contenido de huecos. Además, con el fin de resistir las condiciones a las que se someten las estructuras de aerogeneradores durante su uso, es deseable que los materiales preimpregnados curados a partir de los que se elaboran las carcassas y mástiles tengan una alta Tg y preferiblemente una Tg mayor de 90°C.

Ahora se describen ejemplos de realizaciones de la divulgación solo a modo de ejemplo.

Ejemplo 1

Se preparó un material de moldeo curable en forma de capas de material preimpregnado a partir de refuerzo fibroso en forma de fibra de carbono Panex 35 unidireccional (suministrada por Zoltek) que tiene un peso por unidad de superficie de 600 g/m². Las capas de fibra de carbono se impregnaron con resina termoestable M9.6GF suministrada por Hexcel de modo que cada capa de material preimpregnado contenía el 34% en peso de resina.

El valor de recogida de agua del material preimpregnado era del 0,3%. Esto se determinó usando el siguiente método. Se cortaron seis tiras de material preimpregnado de un tamaño de 100 (+/-2) mm x 100 (+/-2) mm. Se eliminó cualquier material de lámina de soporte. Las muestras se pesan cerca del 0,001 g más próximo (W1). Las tiras se colocaron entre placas de aluminio con soporte de PTFE, de modo que 15 mm de la tira de material preimpregnado sobresale del conjunto de placas con soporte de PTFE en un extremo y mediante lo cual la orientación de las fibras del material preimpregnado se extiende a lo largo de la parte sobresaliente. Se colocó una pinza en el extremo opuesto, y se sumergieron 5 mm de la parte sobresaliente en agua que tiene una temperatura de 23°C, una humedad en el aire relativa del 50% +/- 35%, y a una temperatura ambiental de 23°C. Tras 5 minutos de inmersión, la muestra se retiró del agua y se eliminó cualquier agua exterior con papel secante. La muestra se pesó entonces de nuevo W2. El porcentaje de captación de agua WPU(%) se calculó entonces promediando los pesos medidos para las seis muestras tal como sigue: $WPU(\%) = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$. El WPU(%) es indicativo del grado de impregnación de resina (DRI).

Tras el montaje del material preimpregnado se proporcionaron diversos materiales superficiales en su superficie tal como sigue:

rejilla de poliéster de 76 dtex triaxial tejida suministrada por Bellinroth GmbH & Co. KG
se suministró poliéster por DeVold ATM, velo no tejido de 5 g/m² de peso
se suministró velo de poliamida (PA 6) por Protechnic
velo de fenoxi de 23g/m² de peso suministrado por EMS-Chemie AG

Se cortaron muestras de 300 mm x 300 mm de los diversos materiales preimpregnados que tienen los diferentes materiales superficiales. Estas muestras se cortaron adicionalmente hasta un tamaño de 150 x 150 mm. También se prepararon muestras de 150 x 150 mm cortando adicionalmente muestras de material preimpregnado de 300 x 300 mm sobre las que no está presente ningún material superficial.

Se combinaron 16 láminas de cada material preimpregnado para formar laminados para cada material preimpregnado, todos con las estopas de carbono discuriendo en la misma dirección. Para las capas de material preimpregnado que contienen el material superficial, la configuración de apilamiento era tal que la superficie tratada de una pieza de material preimpregnado se apoyó en la superficie no tratada de la siguiente pieza de material preimpregnado.

Los apilamientos se colocaron dentro de una bolsa de vacío y se curaron a 1 bar de presión usando un ciclo de curado estándar de 25-80°C a 1°C/minuto, 80°C durante 120 minutos, 80-120°C a 1°C/minuto y 120°C durante 60 minutos.

- 5 Tras el curado, los laminados se cortaron entonces en secciones, se pulieron y se obtuvieron imágenes con un microscopio (100x). Las imágenes resultantes se analizaron para determinar el área de huecos como porcentaje del área examinada (% de porosidad).

- 10 Se tomaron secciones de la parte central de los laminados curados, usando una sierra de banda. Las muestras se traspasaron a una resina acrílica y se pulieron usando un pulidor Buehler. Las muestras traspasadas se analizaron entonces usando un microscopio óptico invertido Axio Observer Z1M de Zeiss con un objetivo 10x con cámara Axiocam MRc y software Axiovision para determinar la fracción de huecos según la norma AITM 4-0003. La fracción de huecos se presenta en la tabla 1 a continuación.

- 15 Tabla 1. Valor de recogida de agua de material preimpregnado del 0,3%.

Experimento	Laminado	% de huecos
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 sin rejilla / aditivo	1,92
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con rejilla de poliéster de 76 dtex tejida	1,64
Velo de poliéster de 5 gsm	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de poliéster	1,75
Velo de poliamida de 4 gsm	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de poliamida	1,38
Velo de fenoxi	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de fenoxi	0,32

Ejemplo 2

- 20 También se prepararon muestras de material preimpregnado tal como se esboza en el ejemplo 1, pero en este caso el valor de recogida de agua del material preimpregnado era del 0,2%.

Se prepararon y se curaron de nuevo muestras de laminado tal como se esboza en el ejemplo 1 para este material preimpregnado y los resultados se muestran en la tabla 2.

- 25 Tabla 2. Valor de recogida de agua de material preimpregnado del 0,2%.

Experimento	Laminado	% de huecos
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 sin rejilla / sin aditivo	1,52
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con rejilla de poliéster de 76 dtex tejida	0,86
Velo de fenoxi	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de fenoxi	0,08

Ejemplo 3

- 30 También se prepararon muestras de material preimpregnado tal como se esboza en el ejemplo 1, pero en este caso el valor de recogida de agua del material preimpregnado era del 0,1%.

- 35 Se prepararon y se curaron de nuevo muestras de laminado tal como se esboza en el ejemplo 1 para este material preimpregnado y los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 3. Valor de recogida de agua de material preimpregnado del 0,1%.

Experimento	Laminado	% de huecos
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 sin rejilla / sin aditivo	2,8
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con rejilla de poliéster de 76 dtex tejida	2,0
Velo de poliamida de 4 gsm	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de PA	1,9
Velo de fenoxi, 23 gsm	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de fenoxi	1,3
Laminado de control	35 láminas M9.6GF/34%/UD600 sin rejilla / sin aditivo	2,9
Velo de poliamida de 4 gsm	35 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de PA	1,3
Velo de fenoxi, 23 gsm	35 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de fenoxi	0,7

Las tablas 1, 2 y 3 demuestran que la adición de un velo de fenoxi a un material preimpregnado produce una reducción en el contenido de huecos.

5 Ejemplo 4

Se prepararon muestras de material preimpregnado tal como se esboza en el ejemplo 1, y entonces se sometieron a prueba de resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS, *interlaminar shear strength*), cuyos resultados se muestran en la tabla 4. Las pruebas de ILSS se realizaron según la norma ISO 14130, siendo la dirección de 0° la de la dirección de fibra unidireccional del laminado.

Tabla 4

Experimento	Laminado	ILSS (MPa)
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 sin rejilla / aditivo	61,2
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con rejilla de poliéster de 76 dtex tejida	61,8
Velo de poliamida de 4 gsm	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de poliamida	62,1
Velo de fenoxi	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de fenoxi	75,1

15 Ejemplo 5

Se prepararon muestras de material preimpregnado tal como se esboza en el ejemplo 1, y entonces se sometieron a tenacidad a la fractura (G1c) según la norma ASTM D5528 modo I, cuyos resultados se muestran en la tabla 5

20 Tabla 5

Experimento	Laminado	G1c (J/m ²)
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 sin rejilla / aditivo	347
Laminado de control	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con rejilla de poliéster de 76 dtex tejida	427
Velo de poliamida de 4 gsm	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de poliamida	589
Velo de fenoxi	16 láminas M9.6GF/34%/UD600 con velo de fenoxi	568

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de un material textil de resina termoplástica no tejida en combinación con un material de moldeo curable que comprende un material de refuerzo fibroso y un material de resina termoestable poniendo la resina termoplástica en contacto con el material de moldeo curable durante o tras el ensamblaje del material de moldeo, teniendo la resina termoplástica un punto de fusión por debajo de la temperatura de gelificación del material de resina termoestable para reducir la fracción de huecos y aumentar la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) y/o tenacidad a la fractura (G1c) de un molde curado fabricado a partir de dicho material de moldeo que forma una estructura de laminado en comparación con un molde curado fabricado a partir de dicho material de moldeo en el que el material textil de resina termoplástica no tejida está ausente cuando se forma la estructura de laminado.
- 2.- Uso según la reivindicación 1, en el que la resina termoplástica se pone en contacto con el material de moldeo tras el ensamblaje.
- 3.- Uso según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina termoplástica está presente en los intersticios entre estopas del material de refuerzo fibroso.
- 4.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina termoplástica comprende un velo termoplástico.
- 5.- Uso según la reivindicación 4, en el que el velo termoplástico comprende fibras discontinuas discretas.
- 6.- Uso según la reivindicación 4 o 5, en el que el velo termoplástico tiene un peso por unidad de superficie de desde 3 hasta 25 g/m², preferiblemente desde 17 hasta 24 g/m².
- 7.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el velo termoplástico comprende una resina fenoxi o resina de polihidroxietér a base de bisfenol A o resina de polihidroxietér con un peso molecular promedio en el intervalo de desde 25.000 hasta 40.000, preferiblemente desde 34.000 hasta 39.000.
- 8.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el velo termoplástico comprende una resina fenoxi que tiene un punto de fusión en el intervalo de desde 120 hasta 140°C.
- 9.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de moldeo tiene un valor de recogida de agua de entre el 15% y el 30%.
- 10.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de moldeo comprende desde el 70% hasta el 60% de material fibroso y desde el 30% hasta el 40% de resina líquida curable.
- 11.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina curable se proporciona en un primer lado del refuerzo fibroso y al menos penetra parcialmente en los intersticios entre las estopas del refuerzo fibroso para dejar el interior de las estopas al menos parcialmente libre de resina.
- 12.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica un velo termoplástico a ambas superficies del material de moldeo.
- 13.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de refuerzo fibroso se forma a partir de múltiples capas que comprenden múltiples estopas, estando ubicado el velo entre las múltiples capas.