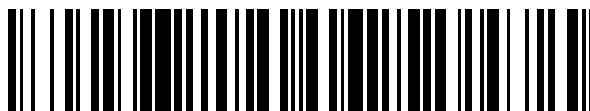


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 464**

51 Int. Cl.:

B29C 37/00 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2013** **E 13180895 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** **EP 2703141**

54 Título: **Mejoras en o relacionadas con materiales preimpregnados**

30 Prioridad:

27.08.2012 AT 503442012

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

15.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOSER, JOHANNES

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 659 464 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mejoras en o relacionadas con materiales preimpregnados

La presente invención se refiere a materiales preimpregnados y a su producción y uso. Los materiales preimpregnados son materiales hechos de fibras y una resina, habitualmente una resina líquida, que se puede curar habitualmente por calor. Los materiales preimpregnados se suministran habitualmente al usuario en una lámina de respaldo que se separa del material preimpregnado para permitir que una pila de materiales preimpregnados se cure en un molde, un autoclave o una bolsa de vacío para producir una estructura laminar deseada.

La presente invención se refiere a materiales preimpregnados que comprenden capas de refuerzo de fibra encapsuladas por una resina curable y provistas de una lámina de respaldo. Materiales preimpregnados de este tipo pueden apilarse y curarse para producir estructuras laminares que son fuertes y ligeras. La lámina de respaldo proporciona un soporte al material preimpregnado para permitir la manipulación y también se puede usar como un portador para poner la resina en contacto con el material fibroso durante la fabricación del material preimpregnado. Las estructuras laminares son bien conocidas y encuentran muchos usos en aplicaciones industriales tales como aplicaciones automotrices, aeroespaciales y marinas y también en estructuras de turbinas eólicas tales como las envolturas utilizadas para la producción de palas de turbinas, los largueros y los extremos de los largueros. También se utilizan para artículos deportivos tales como para esquíes, patinetas, tablas de surf, tablas de windsurf y similares.

El material fibroso empleado en los materiales preimpregnados puede ser haces de fibras o telas tejidas o no tejidas y se eligen de acuerdo con el uso final y las propiedades deseadas del laminado moldeado final. Esta invención se refiere particularmente a sistemas en los que la fibra de refuerzo consiste en haces multifilamento unidireccionales tales como una pluralidad de haces de fibras sustancialmente paralelos y cada uno de los haces comprende una multitud de filamentos individuales sustancialmente paralelos. Ejemplos de materiales fibrosos que se pueden utilizar incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono y aramida. La resina curable, típicamente termoendurecible que se utiliza dependerá del uso al que se va a aplicar el laminado y las propiedades requeridas. Ejemplos de resinas termoendurecibles adecuadas incluyen resinas de poliuretano y resinas epoxi. Esta invención se refiere particularmente a materiales preimpregnados que emplean resinas epoxídicas líquidas termoendurecibles.

Los materiales preimpregnados se pueden preparar impregnando el material fibroso con la resina en forma líquida. Algunas resinas son líquidas a temperatura ambiente y, por lo tanto, la impregnación puede lograrse a temperatura ambiente. Sin embargo, habitualmente se prefiere calentar la resina para reducir su viscosidad para ayudar a la impregnación. Otras resinas son semi-sólidas o sólidas a temperatura ambiente y se funden para permitir la impregnación del material fibroso con una resina líquida.

La impregnación del material fibroso se puede lograr depositando la resina sobre la capa de respaldo, por ejemplo, haciendo pasar la capa de respaldo a través de un baño de la resina líquida y recubriendo la resina sobre la capa de respaldo por medio de una rasqueta. La superficie de la capa de respaldo que porta la resina se puede poner entonces en contacto con el material fibroso y presionar dentro de la capa fibrosa para lograr la impregnación de la capa fibrosa con la resina. Alternativamente, una película de resina en movimiento puede ponerse en contacto con una capa de respaldo móvil y luego ponerse en contacto con una capa fibrosa en un par de rodillos prensadores calentados. En la mayoría de las aplicaciones previas, se prefiere emplear dos capas de resina una en cada lado de la capa fibrosa para producir una estructura tipo sándwich a la que se aplica presión para provocar que la resina fluya hacia la capa fibrosa para impregnar por completo la capa para formar un material preimpregnado convencional, de modo que la capa contiene en gran parte fibras que están completamente embebidas en resina y no queda aire en la capa. Estos materiales preimpregnados tienen un contenido de resina en el material preimpregnado que varía de 25 a 45% en peso del material preimpregnado.

Aunque la capa de respaldo se puede utilizar en la fabricación de materiales preimpregnados, se proporciona para soportar el material preimpregnado durante la manipulación, tal como el enrollamiento del material preimpregnado y para proporcionar protección durante el transporte del material preimpregnado. Por lo tanto, debe tener suficiente adhesión para formar un enlace con la resina en el material preimpregnado. Sin embargo, la capa de respaldo se retira de modo que los materiales preimpregnados se puedan formar en una pila en el molde, autoclave o bolsa de vacío en donde se conforman y curan. Por lo tanto, es importante que cuando se retire el respaldo no se elimine cantidades significativas de resina. También es deseable que haya suficiente resina en la superficie del material preimpregnado después de la separación de la lámina de respaldo para obtener una buena adherencia entre los materiales preimpregnados en la pila que se forma en el molde, autoclave o bolsa de vacío para evitar irregularidades en la estructura laminar final debido a una unión inadecuada entre las capas.

Publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos 2011/0192535 describe la provisión de material de respaldo tratado con descarga en corona para pre-cortar trozos de material preimpregnado con el fin de conservar

mejor la orientación deseada de las fibras dentro del material preimpregnado. El material preimpregnado provisto de la lámina de respaldo es alimentado a una máquina en la que el material preimpregnado con la lámina de respaldo unida se corta en trozos individuales del tamaño deseado que luego se conforman en la forma requerida. La lámina de respaldo se separa entonces para permitir que se cree una pila de los materiales preimpregnados pre-conformados en un molde.

La presente invención tiene como objetivo obviar o al menos mitigar los problemas arriba descritos y/o proporcionar mejoras en general.

De acuerdo con la invención, se proporciona un uso, un material de moldeo y una estructura tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

La invención proporciona el uso de una lámina de respaldo, cuya superficie ha sido tratada para aumentar su tensión superficial para la protección de un material preimpregnado que comprende fibras dentro de una resina curable entre la fabricación del material preimpregnado y la colocación de secciones del material preimpregnado para producir una estructura laminar curando la resina.

Preferiblemente, las fibras son fibras continuas orientadas uniaxialmente. Esto significa que todas las fibras se extienden en una dirección axial, de modo que las fibras uniaxialmente orientadas formen haces de fibras. La colocación en capas y el curado pueden realizarse en un molde, un autoclave o una bolsa de vacío.

La lámina de respaldo puede ser de cualquier material adecuado. Las películas poliméricas son particularmente adecuadas, ya que la tensión superficial en sus superficies puede incrementarse mediante tratamientos tales como la descarga corona o el tratamiento con llama. Se prefiere la descarga corona. Películas de polietileno tales como películas de polietileno de baja densidad con un grosor de 1 a 6 milésimas de pulgada son particularmente útiles, aunque el grosor preferido dependerá del peso del material preimpregnado y de los materiales empleados en el material preimpregnado. También se pueden utilizar películas de poliuretano, poliamidas, poliéster o hidrocarburos fluorados. Los autores de la invención prefieren que la superficie tratada del material de respaldo tenga una tensión superficial dentro del intervalo de 44 a 48 mN/m. La lámina de respaldo se puede tratar por una o ambas superficies, pero se prefiere tratar sólo por la superficie que se pone en contacto con el material preimpregnado antes de manipular el material preimpregnado tal como mediante enrollamiento y transporte del material preimpregnado.

Se ha descubierto que el incremento en la tensión superficial de la lámina de respaldo atrae resina líquida a la superficie del material preimpregnado. Esto aumenta la pegajosidad de la superficie del material preimpregnado que aumenta la adhesión del material preimpregnado a la lámina de respaldo y reduce la probabilidad de que la lámina de respaldo se desprenda del material preimpregnado durante la manipulación. Adicionalmente, el incremento de resina en la superficie proporciona una mayor pegajosidad de la superficie que conduce a una mejora beneficiosa en la adhesión entre las capas del material preimpregnado cuando se colocan en el molde después de la separación de la lámina de respaldo. Esto es particularmente útil cuando se trabaja con materiales preimpregnados que tienen un contenido de resina reducido, tales como los descritos en la solicitud de patente austriaca A50136/2012. La adhesión de la lámina de respaldo al material preimpregnado está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,2 cuando se mide de acuerdo con la prueba de Dubois que se describe más adelante. Adicionalmente, se prefiere que la adhesión entre las capas en el molde, el autoclave o la bolsa de vacío después de la separación de la lámina de respaldo y antes del curado de la resina esté en el intervalo de 0,1 a 0,45. Los autores de la invención han descubierto que el tratamiento de la superficie de la lámina de respaldo de acuerdo con esta invención permite que se consiga esta combinación de propiedades deseables.

La invención es aplicable a cualquier material preimpregnado que contenga fibras unidireccionales, bidireccionales o multidireccionales que pueden ser fibras de vidrio, aramida o carbono. Se prefiere la fibra de carbono. La invención es particularmente útil con materiales preimpregnados que comprenden una capa de refuerzo fibroso y una resina líquida curable, en la que el refuerzo fibroso comprende una pluralidad de haces de fibras, particularmente haces de fibras paralelos, comprendiendo cada uno de los haces de fibras una pluralidad de filamentos en los que la resina se proporciona, al menos parcialmente, entre intersticios entre haces de fibras del refuerzo fibroso para proporcionar una trayectoria de ventilación en al menos el interior de los haces de fibras. En una realización preferida, el interior de los haces de fibras está al menos parcialmente libre de resina para proporcionar una trayectoria de ventilación de aire para permitir que se elimine el aire durante el procesamiento del material o la estructura.

La resina intersticial asegura que el material, cuando se proporciona con la lámina de respaldo, tenga una estructura adecuada a temperatura ambiente para permitir la manipulación del material. Esto se logra porque a temperatura ambiente (23°C), la resina tiene una viscosidad relativamente alta, típicamente en el intervalo de 1000 a 100.000 Pa.s, más típicamente en el intervalo de 5000 Pa.s a 500.000 Pa.s. También, la resina puede ser pegajosa. La pegajosidad es una medida de la adhesión de un material preimpregnado a las láminas de respaldo a una superficie

de una herramienta, a otras capas preimpregnadas en un conjunto. La pegajosidad se puede medir en relación con la propia resina o en relación con el material preimpregnado de acuerdo con el método descrito en "Experimental analysis of prepreg tack", Dubois et al, (LaMI)UBP/IFMA, 5 de marzo de 2009. Esta publicación describe que la pegajosidad se puede medir de forma objetiva y repetible utilizando el equipo descrito en esa publicación y midiendo la fuerza de desunión 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 posteriormente se desplaza a una velocidad de 5 mm/min. Para estos parámetros de contacto de la sonda, la pegajosidad F/F_{ref} para la resina está en el intervalo de 0,1 a 0,6, en que $F_{ref} = 28.19$ N y F es la fuerza máxima de desunión. Para un material preimpregnado, la pegajosidad F/F_{ref} está en el intervalo de 0,1 a 0,45 para F/F_{ref} , en donde $F_{ref} = 28,19$ N y F es la fuerza de desunión máxima. Sin embargo, una banda de soporte fibrosa, rejilla o malla también puede ubicarse en al menos una superficie exterior del refuerzo fibroso para potenciar adicionalmente la integridad del material o la estructura durante la manipulación, el almacenamiento y el procesamiento.

En una realización adicional, el material preimpregnado comprende haces de fibras no impregnados y haces de fibras al menos parcialmente impregnados. Preferiblemente, el refuerzo comprende haces de fibras no impregnados ("haces de fibras secos") y haces de fibras completamente impregnados. La capa de refuerzo fibroso comprende haces de fibras de ventilación al menos parcialmente embebidos en un refuerzo fibroso impregnado al menos parcialmente. El refuerzo fibroso parcialmente impregnado puede ser un refuerzo unidireccional o un refuerzo fibroso tejido o un refuerzo fibroso no tejido.

El material preimpregnado se puede formar a partir de dos o más capas separadas de refuerzo fibroso, estando una capa impregnada con resina y estando la otra capa no impregnada o sustancialmente no impregnada, estando unidas conjuntamente las dos capas de modo que la resina esté presente entre los intersticios de los haces de fibras. Preferiblemente, las capas están unidas conjuntamente de manera que los haces de fibras no impregnados o sustancialmente no impregnados están al menos parcialmente embebidos entre los haces de fibras impregnados. Las capas pueden comprender haces de fibras unidireccionales, siendo los haces de fibras de cada una de las capas sustancialmente paralelos. Las dos capas pueden unirse conjuntamente por compresión, de modo que los haces de fibras unidireccionales estén en el mismo plano. Una o más capas fibrosas adicionales también se pueden combinar con las capas unidas conjuntamente.

Los intersticios entre los haces de fibras pueden comprender filamentos. Los intersticios pueden comprender filamentos de un único haz de fibras o filamentos de haces de fibras a cada lado de los intersticios. Los intersticios que contienen filamentos de haces de fibras forman una estructura integral del material o estructura de moldeo, de modo que puede éste manipularse, enrollarse y/o almacenarse sin distorsión de la orientación de las fibras y la relación de volumen y/o relación ponderal de resina a fibra. Esto asegura que el material sea estable.

En una realización adicional, la resina puede proporcionarse en la primera cara del refuerzo fibroso y penetrar al menos parcialmente en los intersticios entre los haces de fibras del refuerzo fibroso para dejar el interior de los haces de fibras al menos parcialmente libre de resina.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un material o estructura de moldeo que comprende un material preimpregnado de refuerzo fibroso unidireccional y una resina líquida curable, en donde el refuerzo fibroso comprende una pluralidad de haces de fibras multifilamento en donde la resina está prevista en la primera cara del refuerzo fibroso y penetra al menos parcialmente en los intersticios entre los haces de fibras del refuerzo fibroso y deja al interior de los haces de fibras al menos parcialmente libre de resina, en donde la capa está provista de una lámina de respaldo que ha sido tratada superficialmente para aumentar su tensión superficial en la cara en contacto con el material preimpregnado.

En una realización adicional, el material preimpregnado comprende una capa de refuerzo fibroso y una resina líquida curable, en donde la capa de refuerzo fibroso comprende una pluralidad de haces de fibras multifilamento unidireccionales en donde se proporciona resina en una primera cara de la capa de refuerzo fibroso y en donde los intersticios entre los haces de fibras están impregnados, al menos parcialmente, con la resina y la resina no penetra más que parcialmente en el interior de los haces de fibras individuales y la segunda cara de la capa de refuerzo fibroso está al menos parcialmente exenta de resina. En esta realización, la lámina de respaldo tratada en superficie está prevista en la primera cara de la capa.

En una realización adicional, una banda fibrosa o malla se adhiere a la capa fibrosa mediante ligera presión, de modo que menos de la mitad de la circunferencia de las fibras de la banda o de la malla están recubiertas por resina. En otra realización, el material o la estructura de moldeo están provistos de una banda o malla de soporte en una o ambas caras de la estructura.

En otra realización, la banda o malla fibrosa puede estar situada en los intersticios entre haces de fibras. En una realización preferida, la malla está dispuesta sobre al menos la primera cara de la capa de refuerzo fibroso, en donde parte de la malla está en los intersticios entre los haces de fibras. La malla en los intersticios proporciona una trayectoria de ventilación en las direcciones intralaminar e interlaminar. Esto proporciona, por lo tanto, la extracción de cualquier aire atrapado u otra materia gaseosa en la dirección x,y y z del material. Esto es ventajoso cuando múltiples capas del material de moldeo forman una estructura laminada. Otro beneficio de esta realización es que la aplicación de una sola banda o malla fibrosa da como resultado un producto que es esencialmente simétrico. Esto permite que el material se aplique independientemente de su orientación en relación con la disposición. Otro beneficio de un material esencialmente simétrico es que puede aplicarse a partir de un rollo a una pila en movimientos consecutivos hacia adelante y hacia atrás, mientras que un material asimétrico debe depositarse sólo en el movimiento hacia adelante y el movimiento hacia atrás utilizado para restaurar el tambor a su posición original. Por lo tanto, una pila hecha con un material simétrico puede fabricarse más rápidamente y con menos energía.

La malla o banda, cuando se usa, es preferiblemente de malla ancha y puede estar hecha de cualquier material adecuado, pero se prefieren hilos termoplásticos. El requisito clave del material de hilo es que tiene un punto de fusión similar o superior a la temperatura de gelificación del material preimpregnado, de modo que los hilos de la malla no se fundan durante el proceso de curado. Preferiblemente, la diferencia entre el punto de fusión del hilo y el punto de gelificación de la matriz debe ser de al menos 10 °C. Materiales adecuados para la malla incluyen poliéster (76 - 1100 dtex) tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno) y copolímeros de los mismos, poliamida (110-700 dtex) tal como nailon 6, nailon 66, nailon 11 y nailon 12, polietersulfona, polipropileno, hilo cortado de viscosa (143 - 1000 dtex), meta- y para-amida (Kevlar 29 220-1100 dtex) y Nomex T-430 220-1300 dtex, vidrio 220-1360 dtex), yute (2000 dtex), lino (250-500 dtex), algodón (200-500 dtex) y combinaciones de uno o más de estos. Un material de este tipo está disponible bajo el nombre comercial Bafatex de Bellinroth GmbH.

Las hebras que forman la malla tienen preferiblemente una sección transversal sustancialmente redonda. Los diámetros de las hebras pueden estar en el intervalo de 100 a 1000 micrómetros, preferiblemente de 200 a 600 micrómetros y más preferiblemente de 300 a 400 micrómetros. Si los diámetros de las fibras de la malla son demasiado grandes, entonces las propiedades mecánicas del laminado pueden verse afectadas negativamente. Por ejemplo, se encontró que tanto la fuerza de cizallamiento interlaminar como la resistencia a la compresión disminuyeron.

En esta realización, se prefiere que las hebras de la malla o banda no estén completamente impregnadas por la resina. Esto ayuda a la ventilación del aire interlaminar entre las capas de material preimpregnado. El grado mediante el cual las hebras de la malla están recubiertas con resina se puede expresar mediante el grado de impregnación (DI). El DI indica en qué grado la circunferencia de las hebras de la malla están cubiertas con resina. Por lo tanto, un índice de impregnación de 1,0 significa que las hebras están completamente impregnadas por la resina, y un índice de impregnación de 0,5 indica que la mitad de la circunferencia de las hebras de la rejilla está recubierta por la resina. La invención requiere que las hebras de la malla estén cubiertas con la resina de preimpregnación en un grado mínimo, solo suficiente con el fin de que la malla se adhiera al material preimpregnado para asegurar una manipulación segura. No debe ser cubierto por la resina, sin embargo, hasta el 50% de la circunferencia de las hebras o más, para asegurar una provisión adecuada de canales de escape de aire. Por lo tanto, expresado como un "grado de impregnación", la invención 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 hacia fuera de los canales de aire dispuestos a lo largo de las hebras de la malla no se obstruyan con la resina de preimpregnación, la malla se debe extender hacia fuera más allá de los bordes del material preimpregnado. Preferiblemente, la malla debe sobresalir por los bordes del material preimpregnado de 2 a 30, en particular de 10 a 20 mm.

En otra realización, una malla o banda puede estar presente en una o ambas superficies del material preimpregnado.

Cuando se utiliza, la estructura de la malla es importante y se compone de dos elementos principales. En la dirección de 0 grados o de urdimbre, los hilos se utilizan para estabilizar principalmente aquellos hilos que están alineados en otras direcciones incluso cuando están bajo tensión en un rodillo enrollado. Otros hilos, que discurren en dirección transversal a los hilos de la urdimbre, forman paralelogramos. En general, la rejilla forma una red gruesa en la que las hebras paralelas del paralelogramo tienen una distancia de 3 a 60, preferiblemente de 10 a 35 y lo más preferiblemente de 20 a 30 mm entre sí.

Para el escape del aire, son importantes los canales cortos hacia los bordes laterales del material preimpregnado formado por las hebras en una dirección aproximadamente transversal. Preferiblemente, la malla debe incluir paralelogramos con longitudes de los lados de 10 a 35 mm, en donde el ángulo más pequeño del paralelogramo

- está entre 50 y 80, preferiblemente entre 65 y 75 grados. Por lo tanto, la malla preferiblemente debe comprender hebras en la dirección longitudinal, que es la dirección de marcha de la lámina, y hebras en una dirección aproximadamente transversal a la dirección de marcha de la lámina. Con una construcción de la malla de este tipo durante el moldeo a presión de los apilamientos de material preimpregnado, también avanzando en la dirección longitudinal, el aire avanzará primero a lo largo de las hebras longitudinales hasta un punto, en el que la hebra longitudinal se encuentra con una hebra en dirección transversal, desde donde el aire se escapará hacia afuera a lo largo de un hilo en la dirección transversal. Estas hebras en dirección transversal crean un corto camino hacia afuera. A este respecto, también es de importancia práctica el ángulo entre las hebras en dirección longitudinal y las hebras en una dirección aproximadamente transversal.
- 10 Los materiales preimpregnados de la invención se pueden caracterizar por su contenido de resina y/o su volumen de fibra y volumen de resina y/o su grado de impregnación, tal como se mide mediante la prueba de absorción de agua.
- 15 El contenido de resina y fibra de materiales o estructuras de moldeo sin curar se determina de acuerdo con la norma ISO 11667 (método A) para materiales o estructuras de moldeo que contienen material fibroso que no comprende carbono unidireccional. El contenido de resina y fibra de materiales o estructuras de moldeo no curados que contienen material fibroso de carbono unidireccional se determina de acuerdo con la norma DIN EN 2559 A (código A). El contenido de resina y fibra de materiales o estructuras de moldeo curados que contienen material fibroso de carbono se determina de acuerdo con la norma DIN EN 2564 A.
- 20 El % en volumen de fibra y resina de un material o estructura de moldeo de preimpregnación se puede determinar a partir del % en peso de fibra y resina, dividiendo el % en peso por la densidad respectiva de la resina y la fibra de carbono.
- El % de impregnación de un haz de fibras o material fibroso que está impregnado con resina se mide por medio de una prueba de captación de agua.
- 25 La prueba de captación de agua se realiza de la siguiente manera. Se cortan seis tiras de material preimpregnado de tamaño 100 (+/- 2) mm x 100 (+/- 2) mm. Se separa cualquier material de la lámina de respaldo. Las muestras se pesan cerca del 0.001 g más cercano (W1). Las tiras están situadas entre placas de aluminio con respaldo de PTFE, de modo que 15 mm de la tira de material preimpregnado sobresalen del conjunto de placas con respaldo de PTFE en un extremo y por lo que la orientación de la fibra del material preimpregnado se extiende a lo largo de la parte sobresaliente. Una pinza se coloca en el extremo opuesto, y 5 mm de la parte que sobresale se sumerge en agua que tiene una temperatura de 23°C, una humedad relativa del aire del 50% +/- 35% y a una temperatura ambiente de 23°C. Después de 5 minutos de inmersión, la muestra se retira del agua y cualquier agua exterior se elimina con papel secante. La muestra se pesa luego de nuevo W2. El porcentaje de absorción de agua WPU (%) se calcula promediando los pesos medidos para las seis muestras de la siguiente manera: $WPU (\%) = \frac{(\langle W2 \rangle - \langle W1 \rangle)}{\langle W1 \rangle} \times 100$. La WPU (%) es indicativa del Grado de Impregnación de Resina (DRI, por sus siglas en inglés).
- 30 El mismo método se puede llevar a cabo para haces de fibras individuales - en ese caso, múltiples haces de fibras (típicamente de 25 a 50) se ubican entre las placas con respaldo de PTFE y se tratan de la misma manera por inmersión en agua, y luego se calcula el WPU% para los haces de fibras calculando los valores medios para W1 y W2 tal como se esboza anteriormente.
- 35 Típicamente, los valores para el contenido de resina en peso para el material preimpregnado no curado de la invención están en los intervalos de 15 a 70% en peso del material preimpregnado, de 18 a 68% en peso del material preimpregnado, de 20 a 65% en peso del material preimpregnado, de 25 a 60% en peso del material preimpregnado, de 25 a 55% en peso del material preimpregnado, de 25 a 50% en peso del material preimpregnado, de 25 a 45% en peso del material preimpregnado, de 25 a 40% en peso del material preimpregnado, de 25 a 35% en peso del material preimpregnado, de 25 a 30% en peso del material preimpregnado, de 30 a 55% en peso del material preimpregnado, de 35 a 50% en peso del material preimpregnado y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados.
- 40 Típicamente, los valores para el contenido de resina por volumen para el material preimpregnado no curado de la invención están en los intervalos de 15 a 70% en volumen del material preimpregnado, de 18 a 68% en volumen del material preimpregnado, de 20 a 65% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 60% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 55% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 50% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 45% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 40% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 35% en volumen del material preimpregnado, de 25 a 30% en volumen del material preimpregnado, de 30 a 55% en volumen del material preimpregnado, de 35 a 50% en volumen del material preimpregnado y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados.
- 45
- 50

Finalmente, los valores para el contenido de resina en volumen para los haces de fibras preimpregnados no curados de la invención están en los intervalos de 15 a 70% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 18 a 68% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 20 a 65% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 60% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 55% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 50% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 45% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 40% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 35% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 30% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 30 a 55% en volumen del haz de fibras preimpregnado, de 35 a 50% en volumen del haz de fibras preimpregnado y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados. Los valores para el contenido de resina en peso para los haces de fibras preimpregnados no curados de la invención están en los intervalos de 15 a 70% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 18 a 68% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 20 a 65% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 60% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 55% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 50% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 45% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 40% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 35% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 25 a 30% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 30 a 55% en peso del haz de fibras preimpregnado, de 35 a 50% en peso del haz de fibras preimpregnado, y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados.

Los valores de captación de agua para el material de moldeo preimpregnado no curado y los haces de fibras de la invención pueden estar en el intervalo de 1 a 90%, 5 a 85%, 10 a 80%, 15 a 75%, 15 a 70%, 15 a 60 %, 15 a 50%, 15 a 40%, 15 a 35%, 15 a 30%, 20 a 30%, 25 a 30% y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados. En una realización adicional, el material preimpregnado se puede preparar por un método en el que una capa de haces de fibras unidireccionales que están completamente impregnados con resina líquida se pueden superponer sobre una capa de haces de fibras unidireccionales no impregnados secos y la estructura consolidada de modo que la resina penetre en los espacios entre los haces de fibras no impregnados, pero deje los espacios entre los filamentos dentro de los haces de fibras al menos parcialmente sin impregnar. Se puede proporcionar una banda o malla de soporte en una o ambas caras de la estructura, preferiblemente antes de la consolidación.

La expresión material preimpregnado se utiliza en esta memoria para describir un material o estructura de moldeo en el que el material fibroso ha sido impregnado con la resina líquida en el grado deseado y la resina líquida está sustancialmente no curada.

Los haces de fibras empleados en la presente invención están constituidos por una pluralidad de filamentos individuales. Puede haber muchos miles de filamentos individuales en un solo haz de fibras. El haz de fibras y los filamentos dentro del haz de fibras son generalmente unidireccionales con los filamentos individuales alineados sustancialmente paralelos. En una realización preferida, los haces de fibras dentro del material o estructura de moldeo de la invención son sustancialmente paralelos entre sí y se extienden a lo largo de la dirección de desplazamiento empleada para el procesamiento de la estructura. Típicamente, la cantidad de filamentos en un haz de fibras puede oscilar entre 2.500 y 10.000 a 50.000 o más. Haces de fibras de aproximadamente 25.000 filamentos de carbono están disponibles en Toray y haces de fibras de aproximadamente 50.000 filamentos de carbono están disponibles en Zoltek.

El dejar el interior de los haces de fibras al menos parcialmente libres de resina proporciona una trayectoria o estructura de ventilación, de modo que el aire que puede estar presente en los haces de fibras desde el principio o que puede introducirse durante la impregnación con la resina líquida no quede atrapado dentro de la estructura del material preimpregnado por la resina y pueda escapar durante la preparación y consolidación del material preimpregnado. El aire puede escapar a lo largo de la longitud de los haces de fibras y también desde la segunda cara de la capa fibrosa si la impregnación por la resina es tal que parte o toda la superficie de la segunda cara de la capa fibrosa no está portando resina. Además, la provisión de los espacios entre los filamentos de los haces de fibras permitirá que el aire atrapado entre los materiales preimpregnados durante la formación de la pila escape, particularmente si, además, una cara del material preimpregnado no está completamente revestida con resina.

Los materiales preimpregnados empleados en esta invención pueden producirse a partir de resinas epoxídicas normalmente disponibles que pueden contener un endurecedor y opcionalmente un acelerador. En una realización preferida, la resina epoxídica está libre de un endurecedor tradicional tal como dicianidamida y, en particular, se ha encontrado que estos materiales preimpregnados deseables se pueden obtener mediante el uso de un agente de curado basado en urea o derivado de urea en ausencia de un endurecedor tal como dicianidamida. La cantidad relativa del agente de curado y la resina epoxídica que se debe utilizar dependerá de la reactividad de la resina y de la naturaleza y cantidad del refuerzo fibroso en el material preimpregnado. Típicamente, se utiliza de 0,5 a 10% en peso del agente de curado basado en urea o derivado de urea, basado en el peso de la resina epoxídica.

Los productos preimpregnados de esta invención se utilizan típicamente en una ubicación diferente de donde se fabrican y, por lo tanto, requieren capacidad de manipulación. Por lo tanto, se prefiere que estén secos o lo más

secos posible y que tengan una baja pegajosidad de la superficie, particularmente en una superficie del material preimpregnado que no está provista de una lámina de respaldo. Por lo tanto, se prefiere utilizar resinas curables líquidas de alta viscosidad. La invención tiene el beneficio añadido adicional de que los materiales preimpregnados de la invención tienen estabilidad al almacenamiento mejorada.

- 5 La lámina de respaldo facilita la manipulación del material y/o el enrollamiento del material. La lámina de soporte puede comprender un material basado en poliolefina tal como polietileno, polipropileno y/o copolímeros de los mismos. La lámina de respaldo puede comprender estampado. Esto tiene la ventaja de proporcionar al material preimpregnado una estructura de superficie de ventilación de aire. La estructura de la superficie de ventilación de
10 aire que comprende canales estampados que permiten que el aire escape durante el procesamiento. Esto es particularmente útil, ya que esto evita el atrapamiento entre capas, ya que el aire entre capas se elimina de manera efectiva a través de los canales de la superficie de ventilación.

- Con el fin de producir laminados finales con propiedades mecánicas sustancialmente uniformes, es importante que las fibras estructurales y la resina epoxídica se mezclen para proporcionar un material preimpregnado sustancialmente homogéneo. Esto requiere una distribución uniforme de las fibras estructurales dentro del material preimpregnado para proporcionar una matriz sustancialmente continua de la resina que rodea los haces fibrosos, al
15 tiempo que se dejan los intersticios dentro de los haces de fibras al menos parcialmente exentos de resina. Los materiales preimpregnados preferidos contienen un bajo nivel de huecos entre los haces de fibras. Por lo tanto, se prefiere que cada material preimpregnado y la pila de materiales preimpregnados tenga un valor de captación de agua menor que 15% o menor que 9%, más preferiblemente menor que 6%, lo más preferiblemente menor que 3%.
20 La prueba de captación de agua descrita previamente determina el grado de impermeabilización o impregnación entre los haces de fibras unidireccionales de los materiales preimpregnados de esta invención. Cuanto menor sea la cantidad de agua recogida, mayor será el grado de impermeabilización o impregnación.

- Los materiales preimpregnados de esta invención están destinados a ser depositados con otros materiales compuestos (p. ej., otros materiales preimpregnados que también pueden ser de acuerdo con esta invención o pueden ser otros materiales preimpregnados) para producir un laminado curable o una pila preimpregnada. El
25 material preimpregnado se produce típicamente como un rollo de material preimpregnado, y a la vista de la naturaleza pegajosa de dichos materiales, con una lámina de respaldo provista para permitir que el rollo se despliegue en el punto de uso.

- Los materiales preimpregnados de esta invención se producen impregnando el material fibroso con la resina epoxídica. La viscosidad de la resina y las condiciones empleadas para la impregnación se seleccionan para permitir el grado deseado de impregnación. Se prefiere que durante la impregnación la resina tenga una viscosidad de 0,1 Pa.s a 100 Pa.s, preferiblemente de 6 a 100 Pa.s, más preferiblemente de 18 a 80 Pa.s e incluso más preferiblemente de 20 a 50 Pa.s. Con el fin de aumentar la velocidad de impregnación, el proceso puede llevarse a
30 cabo a una temperatura elevada, de modo que se reduce la viscosidad de la resina. Sin embargo, ésta no debe estar tan caliente durante un período de tiempo suficiente como para que se produzca un curado prematuro de la resina. De este modo, el proceso de impregnación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 40°C a 110°C, más preferiblemente de 60°C a 80°C. Se prefiere que el contenido de resina de los materiales preimpregnados sea tal que, después del curado, la estructura contenga de 30 a 40% en peso, preferiblemente de 31 a 37% en peso, más preferiblemente de 32 a 35% en peso de la resina. La cantidad relativa de resina y haz de
40 fibras multifilamento, la velocidad de la línea de impregnación, la viscosidad de la resina y la densidad de los haces de fibras multifilamentos deben correlacionarse para lograr el grado deseado de impregnación entre los haces de fibras y dejar espacios entre los filamentos individuales dentro de los haces de fibras, que no están ocupados por la resina.

- La resina puede extenderse sobre la superficie externa de un rodillo y recubrirse sobre la lámina de respaldo, que
45 puede ser papel u otro material de respaldo, para producir una capa de resina curable. La composición de resina puede entonces ponerse en contacto con los haces de fibras multifilamento para la impregnación, tal vez mediante el paso a través de rodillos. La resina puede estar presente en la cara tratada de una o dos de las láminas de respaldo tratadas en la superficie, que se ponen en contacto con una o ambas caras de los haces de fibras y se consolidan haciéndolos pasar a través de rodillos de consolidación calentados para provocar el grado deseado de
50 impregnación. Alternativamente, la resina se puede aplicar a través de un baño de resina conduciendo los haces de fibras a través de la resina (impregnación directa de las fibras) y la lámina de respaldo proporcionada después de la impregnación. La resina puede comprender también un disolvente que se evapora después de la impregnación de los haces de fibras.

- En los procesos de impregnación, la resina puede mantenerse en forma líquida en un baño de resina ya sea una
55 resina que es líquida a temperatura ambiente o que se funde si es una resina que es sólida o semisólida a temperatura ambiente. La resina líquida se puede aplicar luego a la lámina de respaldo empleando una rasqueta

para producir una película de resina sobre la lámina de respaldo que actúa como una capa de liberación. Los haces de fibras se pueden colocar entonces en la resina y opcionalmente se puede proporcionar una segunda capa de resina en la parte superior de los haces de fibras y luego se puede consolidar.

5 En una realización adicional para la preparación del material preimpregnado, se puede superponer una capa fibrosa impregnada de resina sobre una capa sustancialmente libre de resina de haces de fibras unidireccionales y la combinación se comprime de modo que la resina de la capa impregnada pase a la capa libre de resina de modo que la resina penetra entre los haces de fibras, pero deja al menos parte de los intersticios dentro de los haces de fibras al menos parcialmente libres de resina.

10 En esta realización, una capa que comprende haces de fibras unidireccionales con un alto grado de impregnación por parte de la resina líquida se puede superponer a una capa de haces de fibras unidireccionales sustancialmente no impregnadas y la estructura se consolida de modo que la resina líquida pase de la capa impregnada a la capa sustancialmente no impregnada para provocar una impregnación parcial. La impregnación parcial da como resultado resina entre los haces de fibras y dejando espacios entre los filamentos de los haces de fibras que no contienen resina. La impregnación parcial puede ser tal que la cara de la capa de haces de fibras sustancialmente no
15 impregnados alejados de la capa que contiene resina permanezca seca o parcialmente seca. Alternativamente, puede humedecerse de acuerdo con las condiciones de moldeo a emplear para curar una pila de los materiales preimpregnados. La lámina de respaldo debería proporcionarse sobre la superficie húmeda del material preimpregnado.

20 La lámina de respaldo se puede aplicar antes o después de la impregnación de la resina. Sin embargo, típicamente se aplica antes o durante la impregnación ya que puede proporcionar una superficie antiadherente sobre la cual aplicar la presión requerida para hacer que la resina impregne la capa fibrosa.

25 Las resinas epoxídicas fueron las preferidas en la preparación del material preimpregnado y la resina epoxídica tiene preferiblemente un peso equivalente epoxi (EEW, por sus siglas en inglés) en el intervalo de 150 a 1500, preferiblemente una alta reactividad tal como un EEW en el intervalo de 200 a 500 y la composición de resina comprende la resina y un acelerador o agente de curado. Resinas epoxídicas adecuadas pueden comprender mezclas de dos o más resinas epoxídicas seleccionadas entre resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales.

30 Resinas epoxídicas difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en: diglicidil-éter de bisfenol F, diglicidil-éter de bisfenol A (opcionalmente bromado), fenol y cresol epoxi novolacas, glicidil-éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil-éteres de dioles alifáticos, diglicidil-éter, dietilenglicoldiglicidil-éter, resinas epoxídicas aromáticas, poliglicidil-éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil-aminas aromáticas, glicidil-imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil-éteres, resinas epoxídicas fluoradas, ésteres de glicidilo o cualquier combinación de los mismos.

35 Resinas epoxídicas difuncionales se pueden seleccionar de diglicidil-éter de bisfenol F, diglicidil-éter de bisfenol A, diglicidil-dihidroxi-naftaleno o cualquier combinación de los mismos.

40 Resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir las basadas en novolacas epoxídicas de fenol y cresol, glicidil-éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxídicas aromáticas, triglicidil-éteres alifáticos, triglicidil-éteres dialifáticos, poliglicidil-aminas alifáticas, glicidil-imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil-éteres, resinas epoxídicas fluoradas, o cualquier combinación de las mismas. Resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas están disponibles en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) bajo los nombres comerciales MY0500 y MY0510 (triglicidil para-aminofenol) y MY0600 y MY0610 (triglicidil meta-aminofenol). Triglicidil meta-aminofenol también está disponible en Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) bajo el nombre comercial ELM-120.

45 Resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical Company bajo el nombre Tetrad-X, y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals), y N,N,N',N'-tetraglicidilmetilendianilina (p. ej., MY0720 y MY0721 de Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxídicas 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).

50 Preferiblemente, la composición de resina epoxídica también comprende uno o más agentes de curado basados en urea y se prefiere utilizar de 0,5 a 10% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica, de un agente de curado, más preferiblemente de 1 a 8% en peso, más preferiblemente 2 a 8% en peso. Materiales basados en urea preferidos son la gama de materiales disponibles bajo el nombre comercial Urone®. Además de un agente de

curado, se puede utilizar un acelerador adecuado tal como un agente de curado basado en amina latente, tal como dicianopoliamida (DICY).

5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un material de moldeo preimpregnado para fabricar un material compuesto reforzado con fibras, comprendiendo el material preimpregnado una capa de refuerzo fibrosa completamente impregnada por un material de resina de la matriz, en donde el material de resina tiene un módulo de almacenamiento G' de 3×10^5 Pa a 1×10^6 Pa y un módulo de pérdida G'' de 2×10^6 Pa a 1×10^6 Pa provisto de una lámina de respaldo en al menos una superficie, en donde la lámina de respaldo ha sido tratada en al menos una superficie para aumentar su tensión superficial.

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

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

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

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

20 Los autores de la invención han descubierto que el módulo de almacenamiento y las propiedades de módulo de pérdida antes mencionados permiten que la estructura de ventilación de aire permanezca en su lugar durante la manipulación y el almacenamiento y permanezca en su lugar durante el apilamiento del material preimpregnado con la lámina de respaldo unida al material preimpregnado y hasta el inicio del procesamiento después de la separación de la lámina de respaldo cuando la pila de laminado se calienta a temperaturas superiores a 40°C y se aplica una presión de vacío, incluso si se colocan varias capas (pilas de 20, 30, 40, 60 o incluso más capas).

25 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 disposición de canales en el mismo.

30 Después de la separación de la lámina de respaldo, el comportamiento de los materiales preimpregnados termoendurecibles es altamente viscoelástico a las temperaturas típicas de apilamiento utilizadas. La porción sólida elástica almacena energía de deformación como potencial elástico recuperable, mientras que un líquido viscoso fluye irreversiblemente bajo la acción de fuerzas externas.

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

35 En materiales viscoelásticos, el esfuerzo y la deformación estarán desfasados en un ángulo delta. Las contribuciones individuales que hacen 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.

40 G^* es el módulo complejo. G' se refiere a la elasticidad del material y define su rigidez. G'' se refiere a qué tan viscoso es un material y define la amortiguación y la respuesta de flujo líquido no recuperable del material.

Para un sólido puramente elástico (vítreo o cauchoide), $G'' = 0$ y el ángulo de fase delta es 0° , y para un líquido puramente viscoso, $G' = 0$ y el ángulo de fase delta es 90° .

45 El módulo de pérdida G'' indica el comportamiento de flujo irreversible y un material con un alto módulo de pérdida G'' también es deseable para evitar el flujo tipo arrastre temprano y mantener una trayectoria de aire abierta durante más tiempo. Por lo tanto, la resina utilizada en los materiales preimpregnados de la presente invención tiene un alto módulo de almacenamiento y un alto módulo de pérdida y, de manera correspondiente, un módulo complejo alto, a una temperatura correspondiente a una temperatura de apilamiento típica, tal como la temperatura ambiente (20°C).

El material de resina tiene preferiblemente un ángulo de fase delta tal que el valor de delta aumenta en al menos 25°C en un intervalo de temperaturas de 10 a 25°C. Opcionalmente, el valor del ángulo de fase delta aumenta en un valor de 25 a 70°C en un intervalo de temperaturas de 10 a 25°C. Opcionalmente, el valor del ángulo de fase delta entre el módulo complejo G^* y el módulo de almacenamiento G' aumenta en un valor de 35 a 65°C a lo largo de un intervalo de temperaturas de 10 a 25°C. Opcionalmente, el valor del ángulo de fase delta no es más de 70° y/o al menos 50 grados a al menos un valor dentro del intervalo de temperaturas de 12,5 a 25°C.

En esta memoria descriptiva, las propiedades viscoelásticas, es decir, el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y la viscosidad compleja de la resina utilizada en los materiales preimpregnados de la presente invención se midieron* a la temperatura de aplicación (es decir, a una temperatura de apilamiento de 20°C) utilizando un reómetro TA Instruments AR2000 con placas de aluminio desechables de 25 mm de diámetro. Las mediciones se llevaron a cabo con los siguientes ajustes: una prueba de oscilación a temperatura decreciente que reduce de 40°C a -10°C a 2°C/mm con un desplazamiento controlado de 1×10^{-4} rad a una frecuencia de 1 Hz y un hueco de 1000 micrómetros.

Típicamente, la rigidez del material preimpregnado viscoelástico se caracteriza porque la resina exhibe una respuesta reológica altamente elástica. 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 de 1×10^6 Pa a 1×10^7 Pa, aún más preferiblemente de 2×10^6 Pa a 4×10^6 Pa. Cuanto mayor sea el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, mayores serán las propiedades de transporte de aire de la pila de materiales preimpregnados. Sin embargo, el límite superior del módulo de almacenamiento es limitado porque, de lo contrario, el material preimpregnado se volvería demasiado rígido y desarrollaría una tendencia a romperse cuando el material preimpregnado se lamina, incluso sobre la curvatura suave típica en un larguero de turbina eólica.

En la fabricación de un miembro estructural en forma de larguero o viga utilizando el material o estructura de moldeo preimpregnado de la presente invención, preferiblemente la resina tiene un alto módulo de pérdida G'' entre 2×10^6 Pa y 1×10^8 Pa a 20°C, más preferiblemente de 5×10^6 Pa a 1×10^7 Pa, aún más preferiblemente de 7×10^6 Pa a 9×10^6 Pa.

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

Además, como se indicó anteriormente, la viscosidad de la resina en el material de moldeo es relativamente alta. Esto prevé que, antes de la etapa de curado, que típicamente se lleva a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura superior a 75°C, siendo una temperatura de curado típica de 80°C o superior, la resina presenta propiedades de flujo bajas o incluso despreciables. El material de resina tiene preferiblemente una viscosidad de 5 a 30 Pa.s a 80°C, más preferiblemente de 10 a 25 Pa.s a 80°C. V En esta memoria descriptiva, la viscosidad del flujo de resina durante el ciclo de curado se midió utilizando un reómetro TA Instruments AR2000 con placas de aluminio desechables de 25 mm de diámetro. La medición se llevó a cabo con los siguientes ajustes: aumento de la temperatura de 30 a 130°C 2°C/mm con un esfuerzo de cizallamiento de 3,259 Pa, hueco: 1000 micrómetros.

El término intersticios se utiliza en esta solicitud para definir el espacio o volumen que está presente entre haces de fibras adyacentes. Este espacio o volumen puede comprender filamentos de uno o más haces de fibras adyacentes. El espacio o volumen puede llenarse cuando el material fibroso está impregnado, parcial o completamente.

A menudo se piensa que los intersticios son importantes para permitir la ventilación del aire interlaminar o intralaminar atrapado de los moldeos de laminados, pero los autores de la invención han encontrado que los intersticios pueden llenarse con resina, mientras que los propios haces de fibras, cuando no están totalmente impregnados tal como se confirma, por ejemplo, mediante las mediciones de captación de agua, permiten la ventilación del aire interlaminar e intralaminar. Esto da como resultado materiales de moldeo que tienen un contenido de huecos muy bajo como lo confirman los experimentos en esta solicitud.

Además, los autores de la invención han descubierto que para las propiedades de resina tal como se definen en esta memoria, combinadas con la provisión de la lámina de respaldo tratada en superficie, el material de moldeo de la invención es muy estable durante la fabricación, almacenamiento y manipulación, de modo que la estructura de ventilación en los haces de fibras (y a través de estampado por la lámina de respaldo) puede permanecer en su lugar de manera adicional durante el apilamiento y hasta una etapa avanzada durante el procesamiento de la pila de laminado cuando la temperatura se eleva típicamente a valores superiores a 60°C.

Los haces de fibras multifilamento utilizados en esta invención pueden comprender filamentos agrietados (es decir, estirados por rotura), selectivamente discontinuos o continuos. 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. Los haces de fibras de carbono y vidrio son haces de fibras de carbono preferidos, siendo preferidos para las cubiertas de turbinas eólicas de una longitud superior a 40 metros tal como de 50 a 60 metros. Las fibras estructurales son haces de fibras individuales formados por una multiplicidad de fibras individuales unidireccionales.

Típicamente, las fibras tendrán una sección transversal circular o casi circular con un diámetro para el carbono en el intervalo de 3 a 20 μm , preferiblemente de 5 a 12 μm . Para otras fibras, incluido el vidrio, el diámetro puede estar en el intervalo de 3 a 600 μm , preferiblemente de 10 a 100 μm . Se pueden utilizar diferentes haces de fibras en diferentes materiales preimpregnados de acuerdo con la invención y se pueden utilizar diferentes materiales preimpregnados juntos para producir un laminado curado de acuerdo con las propiedades requeridas para el laminado curado.

Las fibras de refuerzo pueden ser fibras sintéticas o naturales o cualquier otra forma de material o combinación de materiales que, combinado con la composición de resina de la invención, forma un producto compuesto. La banda de refuerzo puede proporcionarse a través de carretes de fibra que se desenrollan o de un rollo de material textil. Fibras a modo de ejemplo incluyen vidrio, carbono, grafito, boro, material cerámico y aramida. Las fibras preferidas son fibras de carbono y vidrio. También se pueden prever sistemas de fibras híbridos o mixtos. El uso de fibras agrietadas (es decir, estiradas por rotura) o selectivamente discontinuas puede ser ventajoso para facilitar el apilamiento del producto de acuerdo con la invención y mejorar su capacidad de conformación. Aunque es preferible un alineamiento unidireccional de las fibras, también se pueden utilizar otras formas. Formas textiles típicas incluyen tejidos textiles simples, tejidos de punto, telas de sarga y tejidos de satén. También es posible prever el uso de capas de fibras no tejidas o no rizadas. La masa superficial de las fibras dentro del refuerzo fibroso es generalmente de 80-4000 g/m^2 , preferiblemente 100-2500 g/m^2 , y de manera especialmente preferida 150-2000 g/m^2 . El número de filamentos de carbono por cada haz de fibras puede variar de 3000 a 320.000, de nuevo preferiblemente de 6.000 a 160.000 y lo más preferiblemente de 12.000 a 48.000. Para refuerzos de fibras de vidrio, las fibras de 600-2400 tex están particularmente adaptadas.

Capas a modo de ejemplo de haces fibrosos unidireccionales están hechas de fibras de carbono HexTow®, que están disponibles en Hexcel Corporation. Fibras de carbono HexTow® adecuadas para uso en la fabricación de tiras de fibra unidireccional incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles como remolques que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y un peso de 0,223 g/m y 0,446 g/m, respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles como haces de fibras que contienen 12.000 filamentos y pesan de 0,446 g/m a 0,324 g/m; y fibras de carbono AS7, que están disponibles en haces de fibras que contienen 12.000 filamentos y pesan 0,800 g/m, se pueden utilizar haces de fibras que contienen hasta 80.000 o 50.000 (50K) filamentos como los que contienen aproximadamente 25.000 filamentos disponibles de Toray y los que contienen aproximadamente 50.000 filamentos disponibles de Zoltek. Los haces de fibras tienen típicamente una anchura de 3 a 7 mm y son alimentados para la impregnación en un equipo que emplea peines para mantener los haces de fibras y mantenerlos en paralelo y unidireccionales.

Una pila de materiales preimpregnados para preparar laminados curados puede contener más de 40 capas de material preimpregnado de las cuales se ha retirado la lámina de respaldo, típicamente más de 60 capas y a veces más de 80 capas, algunas o todas son materiales preimpregnados obtenidos a partir de la presente invención. Una o más de las capas de material preimpregnado en la pila puede curarse o pre-curarse para procesar parcialmente la resina en la capa de material preimpregnado. Sin embargo, se prefiere que todos los materiales preimpregnados estén de acuerdo con la invención. Típicamente, la pila tendrá un grosor de 1 cm a 10 cm, preferiblemente de 2 cm a 8 cm, más preferiblemente de 3 a 6 cm.

Las resinas epoxídicas pueden volverse quebradizas después del curado y materiales endurecedores se pueden incluir con la resina para impartir durabilidad, aunque pueden dar como resultado un aumento indeseable en la viscosidad de la resina. Alternativamente, tal como se describe en la solicitud en tramitación N° EP11195218.0 el material endurecedor se puede suministrar como una capa separada tal como un velo.

En el caso de que el material endurecedor adicional sea un polímero, éste debe ser insoluble en la matriz de resina epoxídica a temperatura ambiente y a las temperaturas elevadas a las que se cura la resina. Dependiendo del punto de fusión del polímero termoplástico, puede fundirse o ablandarse en diversos grados durante el curado de la resina a temperaturas elevadas y volverse a solidificar a medida que se enfría el laminado curado. Materiales termoplásticos adecuados no deben disolverse en la resina, e incluyen materiales 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 las mismas.

Una vez preparado y provisto con la lámina de respaldo, el material preimpregnado puede enrollarse de modo que pueda almacenarse durante un período de tiempo. Luego puede desenrollarse y el material preimpregnado puede

cortarse según se desee y opcionalmente colocarse 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 preparada, el material preimpregnado o la pila de materiales preimpregnados se cura por exposición a una temperatura elevada, y opcionalmente presión elevada, para producir un laminado curado. Tal como se comentó arriba, los materiales preimpregnados pueden proporcionar excelentes propiedades mecánicas sin requerir las altas presiones con las que se topa en un proceso de autoclave.

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 80 a 200°C, durante un tiempo suficiente para curar la composición de resina termoendurecible en el grado deseado.

El curado a una presión cercana a la presión atmosférica se puede lograr mediante la llamada técnica de bolsa de vacío. Esto implica colocar el material preimpregnado o la pila de materiales preimpregnados en una bolsa hermética y crear un vacío en el interior de la bolsa. Esto tiene el efecto de que la pila de materiales preimpregnados 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 materiales preimpregnados se convierte en un laminado compuesto, adecuado para uso en una aplicación estructural, por ejemplo una estructura aeroespacial o una pala de turbina eólica.

Laminados compuestos de este tipo pueden comprender fibras estructurales a un nivel de 45% a 75% en volumen (fracción de volumen de fibra), preferiblemente de 55% a 70% en volumen, más preferiblemente de 58% a 65% en volumen (norma DIN EN 2564 A).

Las propiedades únicas de las capas ligeras tales como capas fibrosas tejidas y no tejidas, y otras capas de polímeros termoplásticos estructuradas similares, hacen posible curar los laminados utilizando capas de este tipo en un proceso fuera de autoclave. Este proceso de curado relativamente a baja presión y de bajo coste se puede utilizar porque la tolerancia al daño (p. ej., Compresión Después del Impacto – DAI, por sus siglas en inglés) del laminado curado no es sustancialmente menor que la tolerancia al daño lograda utilizando la presión más alta y un mayor gasto de un autoclave. En contraposición, el curado fuera del autoclave de laminados que tienen zonas intercaladas endurecidas con partículas termoplásticas insolubles produce laminados curados que tienen tolerancias de daños que se reducen significativamente.

La invención tiene aplicabilidad en la producción de una amplia diversidad de materiales. Un uso particular es en la producción de palas y largueros de turbinas eólicas. Palas típicas de las turbinas eólicas comprenden dos envolturas largas que se unen para formar la superficie exterior de la pala y un larguero de soporte dentro de la pala y que se extiende al menos parcialmente a lo largo de la longitud de la pala. Las envolturas y el larguero se pueden producir curando los materiales preimpregnados o pilas de materiales preimpregnados de la presente invención.

La longitud y la forma de las envolturas varían, pero la tendencia es utilizar hojas más largas (que requieren envolturas más largas) que a su vez pueden requerir envolturas más gruesas y una secuencia especial de materiales preimpregnados dentro de la pila que se ha de curar. Esto impone requisitos especiales a los materiales para los que están preparados. Materiales preimpregnados basados en haces de fibras de carbono multifilamento unidireccionales se prefieren para las palas de 30 metros de longitud o más, particularmente las de 40 metros de longitud o más, tal como de 45 a 65 metros. La longitud y la forma de las envolturas también pueden conducir al uso de diferentes materiales preimpregnados dentro de la pila a partir de la cual se producen las envolturas y también pueden conducir al uso de diferentes materiales preimpregnados a lo largo de la longitud de la envoltura. En vista de su tamaño y complejidad, el procedimiento preferido para la fabricación de componentes de energía eólica, tales como envolturas y largueros, es proporcionar los materiales preimpregnados apropiados dentro de una bolsa de vacío, que se coloca en un molde y se calienta a la temperatura de curado. El vacío puede hacerse en la bolsa antes o después de colocarla dentro del molde. El uso de la lámina de respaldo es particularmente útil para proporcionar una capacidad de manipulación a componentes tan grandes y complejos.

La reducción en el número de huecos en los laminados es particularmente útil para proporcionar envolturas y/o largueros y/o tapas de larguero para palas de turbinas eólicas que tienen propiedades mecánicas uniformes. Particularmente, los largueros y sus partes están sometidos a grandes cargas. Cualquier reducción en el contenido de huecos mejora enormemente el rendimiento mecánico de estas piezas. Esto, a su vez, permite que las piezas se construyan con un peso reducido (por ejemplo, reduciendo el número de capas de material preimpregnado) en comparación con una parte similar que tendría un mayor contenido de huecos. Además, con el fin de resistir las

condiciones a las que están sometidas las estructuras de las turbinas eólicas durante el uso, es deseable que los materiales preimpregnados curados, a partir de los cuales se fabrican las envolturas y los largueros, tengan una Tg alta y preferiblemente una Tg mayor que 90°C.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una lámina de respaldo para la protección de una o más capas de un material preimpregnado entre la fabricación del material preimpregnado y la disposición de secciones del material preimpregnado para producir una estructura laminar mediante curado tras la separación de la lámina de respaldo, comprendiendo el material preimpregnado fibras continuas dentro de una resina curable, en donde el contenido de resina es de 25 a 35% en peso del material preimpregnado, teniendo la lámina de respaldo una superficie que ha sido tratada para aumentar su tensión superficial en la cara en contacto con el material preimpregnado y, además, en donde la adhesión de la lámina de respaldo está en el intervalo de 0,1 a 0,2 según se mide de acuerdo con "Experimental analysis of prepreg tack" por Dubois, según se recoge en la presente descripción y la adhesión entre capas del material preimpregnado después de la separación de la lámina de respaldo y antes del curado de la resina está en el intervalo de 0,1 a 0,45 según se mide de acuerdo con "Experimental analysis of prepreg tack" por Dubois, según se recoge en la presente descripción.
2. El uso de la reivindicación 1, en el que el material preimpregnado contiene fibras unidireccionales, bidireccionales o multidireccionales.
3. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la lámina de respaldo es una película polimérica.
4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la tensión superficial se aumenta mediante descarga corona o tratamiento con llama.
5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie tratada del material de respaldo tiene una tensión superficial dentro del intervalo de 44 a 48 mN/m.
6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras continuas comprenden fibras uniaxialmente orientadas.
7. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras son fibra de vidrio, aramida o carbono.
8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras están dispuestas en haces de fibras.
9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que cada uno de los haces comprende una pluralidad de filamentos, en donde la resina se proporciona, al menos parcialmente, entre intersticios entre haces del refuerzo fibroso para proporcionar una trayectoria de ventilación en al menos el interior de los haces.
10. Un material de moldeo que comprende un material preimpregnado de refuerzo fibroso unidireccional y una resina líquida curable, en donde el refuerzo fibroso comprende una pluralidad de haces de fibras multifilamento y el contenido de resina es de 25 a 35% en peso del material preimpregnado, en donde el material preimpregnado se proporciona con una lámina de respaldo que ha sido tratada en superficie para aumentar su tensión superficial en la cara en contacto con el material preimpregnado, de modo que la adhesión de la lámina de respaldo al material preimpregnado está en el intervalo de 0,1 a 0,2 según se mide de acuerdo con "Experimental analysis of prepreg tack" por Dubois, según se recoge en la presente descripción y la adhesión entre capas del material preimpregnado después de la separación de la lámina de respaldo y antes del curado de la resina está en el intervalo de 0,1 a 0,45 según se mide de acuerdo con "Experimental analysis of prepreg tack" por Dubois, según se recoge en la presente descripción.
11. Un material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la resina se proporciona en la primera cara del refuerzo fibroso y penetra al menos parcialmente en los intersticios entre los haces de fibras del refuerzo fibroso y deja el interior de los haces de fibras al menos parcialmente libre de resina.
12. Un material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que la resina penetra no más que parcialmente en el interior de los haces de fibras individuales y la segunda cara de la capa de refuerzo fibroso está al menos parcialmente libre de resina y la superficie de la lámina de respaldo tratada está prevista en la primera cara de la capa.
13. Un material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que una malla o banda está presente en una o en ambas superficies del material preimpregnado.

14. Un material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde los valores de captación de agua para el material de moldeo preimpregnado no curado y los haces de fibras de la invención están en el intervalo de 1 a 90%.

- 5 15. Un material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la resina epoxídica contiene un agente de curado basado en urea o derivado de urea y/o en donde la resina epoxídica está libre de diciandiamida.