

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 447**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2016** **E 16186633 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020** **EP 3141576**

54 Título: **Materiales compuestos reforzados con fibras fabricados con polímeros termoplásticos de múltiples piezas**

30 Prioridad:

08.09.2015 US 201514847222

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

07.04.2021

73 Titular/es:

**JOHNS MANVILLE (100.0%)
717 Seventeenth Street
Denver, CO 80202, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, MINGFU;
YOHANNES, ASHEBER y
ASRAR, JAWED**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 817 447 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

Materiales compuestos reforzados con fibras fabricados con polímeros termoplásticos de múltiples piezas

La utilidad de los compuestos plásticos reforzados con fibras como materiales para componentes de equipos ha sido ampliamente reconocida. Estos componentes son a menudo más ligeros, menos propensos a la corrosión y menos costosos que las piezas de metal comparables. Son particularmente adecuados para el transporte y los equipos de generación de energía, donde su baja densidad y alta resistencia a la corrosión se aprovechan para hacer automóviles más eficientes energéticamente y turbinas eólicas de menor mantenimiento. Sin embargo, la fabricación de componentes a partir de materiales compuestos plásticos reforzados con fibras todavía tiene muchos retos.

Para los componentes que están expuestos regularmente a condiciones climáticas severas, las vibraciones bruscas y los impactos significativos, la tenacidad y la capacidad de reparación son una preocupación importante. Los materiales compuestos reforzados con fibras fabricados con polímeros termoestables tradicionales son bien considerados por su resistencia y resistencia a la corrosión, pero son poco considerados por su tendencia a agrietarse y romperse con pocas oportunidades de realizar reparaciones significativas. Cuando se descubren grietas o fracturas críticas en una pieza termoestable, normalmente deben reemplazarse en lugar de repararse, y prácticamente ningún material de la pieza dañada puede reciclarse en componentes nuevos.

Las deficiencias con las piezas de materiales compuestos reforzados con fibras fabricadas usando plásticos termoestables han llevado a muchas industrias a considerar sustitutos termoplásticos. A diferencia de los polímeros termoestables, los termoplásticos pueden fundirse, lo que permite reparar grietas y roturas, y reciclables cuando un componente está fuera de reparación o ha llegado al final de su vida útil. Los materiales termoplásticos también se pueden diseñar más fácilmente para aumentar la resistencia a la fractura de una pieza lo que reduce la frecuencia de grietas o roturas.

Los beneficios de las piezas de materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras se contrapesan con el aumento de las dificultades para fabricar componentes a partir de materiales termoplásticos. Tradicionalmente, los materiales compuestos termoplásticos se fabrican combinando resinas de polímeros termoplásticos con fibras cortadas y moldeo por inyección. Sin embargo, los materiales compuestos termoplásticos resultantes tienen una resistencia mecánica limitada debido a las cortas longitudes de las fibras. Los polímeros termoplásticos fundidos son típicamente más viscosos que los componentes prerreaccionados utilizados para fabricar polímeros termoestables, lo que los hace significativamente más difíciles de impregnar adecuadamente fibras continuas tales como telas tejidas. La alta viscosidad de fusión de los polímeros termoplásticos evita que se utilicen en procesos convencionales de moldeo de líquidos, tales como los procesos de infusión de resinas y los procesos de moldeo por transferencia de resinas que a menudo se utilizan para fabricar piezas estructurales a partir de resinas termoestables de baja viscosidad. Los polímeros termoplásticos con altos puntos de fusión también requieren equipos de moldeo a alta temperatura que pueden ser difíciles de operar y más propensos a la descomposición.

Un enfoque para abordar los problemas de viscosidad con las masas fundidas de polímeros termoplásticos ha sido el uso de resinas termoplásticas reactivas que introducen los agentes reaccionantes prepolimerizados de baja viscosidad en el molde y los hacen polimerizar *in situ*. De esta manera, las resinas termoplásticas reactivas pueden procesarse utilizando técnicas similares a las resinas termoestables, pero una vez polimerizadas le dan al componente las propiedades de reparabilidad y reciclabilidad de un material compuesto termoplástico reforzado con fibras convencional.

Si bien las resinas termoplásticas reactivas pueden solucionar los problemas de alta viscosidad experimentados con las masas fundidas de polímeros termoplásticos convencionales, tienen sus propios retos. Actualmente, hay menos clases de resinas termoplásticas reactivas en comparación con las resinas poliméricas termoplásticas convencionales. Muchas resinas termoplásticas reactivas tienen sus propios retos en la etapa de polimerización. Por ejemplo, la resina de poliamida-6 basada en caprolactama tiene las ventajas de una viscosidad de la materia prima (caprolactama fundida) similar al agua y una polimerización rápida. Sin embargo, la polimerización aniónica de caprolactama para formar poliamida-6 es muy sensible a la humedad. Mantener un sistema de fabricación libre de humedad es extremadamente difícil para el procesamiento de piezas grandes de materiales compuestos, tales como palas de turbinas eólicas. En otro ejemplo, las resinas termoplásticas reactivas que incluyen metacrilato de metilo (MMA) tienen que lidiar con una reacción de polimerización altamente exotérmica de MMA para formar poli(metacrilato de metilo) (PMMA). El calor liberado por la reacción de polimerización de MMA puede elevar rápidamente la temperatura de la resina por encima del punto de ebullición del MMA (~101°C), causando muchos problemas de procesamiento. Estos problemas son especialmente graves para la fabricación de piezas grandes de materiales compuestos que requieren grandes cantidades de la resina de MMA reactiva. La presente invención aborda estos y otros retos.

Breve compendio de la invención

Se describen métodos y productos de fabricación de artículos de materiales compuestos reforzados con fibras que incluyen una matriz de resina termoplástica polimerizada de múltiples componentes. Los métodos para fabricar los artículos de materiales compuestos pueden incluir suministrar a un molde un material preimpregnado que contenga fibras que comprende un primer polímero termoplástico ya polimerizado, para un artículo fabricado del material

compuesto. El primer polímero termoplástico puede producirse a partir de la primera resina termoplástica reactiva y funcionar como una matriz de resina para un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. Los materiales preimpregnados ilustrativos incluyen sustratos fibrosos tales como telas de vidrio. Después de que se proporcionen al molde los materiales preimpregnados, se pueden suministrar agentes reaccionantes para que una segunda resina termoplástica reactiva llene los espacios intersticiales que deja el material preimpregnado, así como otras regiones vacías del molde. El molde puede luego calentarse a una temperatura de polimerización para la segunda resina termoplástica reactiva para permitir que los agentes reaccionantes polimericen y formen el artículo compuesto reforzado con fibras.

La incorporación del primer polímero termoplástico en el molde con un material preimpregnado que contiene fibras evita muchos de los requisitos para controlar las condiciones de polimerización dentro del molde. Por ejemplo, en lugar de tratar de eliminar toda la humedad en el molde para facilitar la polimerización aniónica de la caprolactama, la caprolactama se puede prepolimerizar en un entorno de fabricación más fácil y precisamente controlado para el material preimpregnado. Métodos ilustrativos de producción de un material termoplástico preimpregnado se describen en la Solicitud de Patente de EE.UU. No. de Serie 14/794.634, presentada el 8 de julio de 2015; y la Solicitud de Patente de EE.UU. No. de Serie 14/845.007, presentada el 3 de septiembre de 2015, cuyo contenido completo se incorpora a la presente como referencia para todos los fines. Cuando se usa el material preimpregnado, la cantidad de resina termoplástica reactiva necesaria para llenar el molde puede reducirse significativamente. Por lo tanto, el desafío de controlar la reacción de polimerización de una resina termoplástica reactiva se reduce correspondientemente.

Ejemplos de los presentes métodos y artículos incluyen la polimerización de uno o más tipos de resinas termoplásticas reactivas en etapas de procesamiento separadas para producir artículos de materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras. Esto proporciona oportunidades para usar resinas termoplásticas reactivas que de otro modo podrían ser difíciles o totalmente inadecuadas si todas las resinas termoplásticas reactivas necesarias se polimerizan en una única etapa para hacer el artículo de material compuesto. Por ejemplo, hacer materiales compuestos reforzados con fibras grandes exclusivamente a partir de una resina termoplástica reactiva como el metacrilato de metilo (MMA) puede ser difícil debido a su reacción de polimerización altamente exotérmica que puede elevar rápidamente la temperatura dentro del molde por encima de los límites aceptables. Exceder un límite de temperatura alta es especialmente problemático para el MMA porque los agentes reaccionantes tipo monómeros de metacrilato de metilo tienen un punto de ebullición relativamente bajo ($\sim 101^{\circ}\text{C}$) y son propensos a vaporizarse en el molde. Por el contrario, cuando los agentes reaccionantes tipo metacrilato de metilo se combinan en el molde con un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras, se requiere menos agente reaccionante y una parte de la energía térmica de la reacción de polimerización exotérmica puede ser absorbida por el material preimpregnado. En estas circunstancias, la resina basada en metacrilato de metilo (MMA) se convierte en una opción atractiva como una resina termoplástica reactiva económica para artículos de materiales compuestos reforzados con fibras.

Existen ventajas al usar los presentes métodos para fabricar artículos de materiales compuestos reforzados con fibras en los que la matriz de resina termoplástica polimerizada de múltiples componentes usa un solo tipo de polímero termoplástico. Por ejemplo, la matriz de resina termoplástica polimerizada de múltiples componentes puede estar fabricada a partir de un tipo de polímero tipo poli(metacrilato de metilo) con regiones espacialmente distintas dependiendo de si el polímero era parte de un material preimpregnado o se introdujo como una segunda resina termoplástica reactiva. Debido a que una parte significativa del polímero tipo poli(metacrilato de metilo) se coloca en el molde como matriz de resina de un material preimpregnado que contiene fibras, se necesita una cantidad significativamente menor de resina reactiva de monómero metacrilato de metilo para llenar el molde y, por lo tanto, el exceso de calor de la polimerización de los monómeros metacrilato de metilo en el molde es mucho más manejable.

Realizaciones ilustrativas de los presentes métodos incluyen métodos para fabricar artículos de materiales compuestos reforzados con fibras. Los métodos pueden incluir la etapa de proporcionar un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras a un molde para el artículo. El material termoplástico preimpregnado que contiene fibras puede incluir: (i) una pluralidad de fibras, y (ii) un primer polímero termoplástico fabricado de una primera resina termoplástica reactiva. Se puede introducir una segunda resina termoplástica reactiva para llenar los espacios abiertos en el molde que son dejados por el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. La segunda resina termoplástica reactiva se puede polimerizar a continuación para formar un segundo polímero termoplástico.

Realizaciones ilustrativas adicionales de métodos para fabricar artículos de materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras pueden incluir la etapa de suministrar a un molde un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. El material termoplástico preimpregnado que contiene fibra puede incluir: (i) una pluralidad de fibras de vidrio y (ii) un polímero tipo poliamida fabricado a partir de una resina reactiva tipo lactama. Se pueden introducir agentes reaccionantes de una resina termoplástica reactiva para llenar los espacios abiertos en el molde dejados por el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. La resina termoplástica reactiva se puede polimerizar a continuación para formar un polímero termoplástico.

Todavía otras formas de realización ilustrativa de métodos para fabricar artículos compuestos termoplásticos reforzados con fibras pueden incluir la etapa de suministrar a un molde un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. El material termoplástico preimpregnado que contiene fibras puede incluir: (i) una pluralidad de fibras de vidrio, y (ii) un polímero tipo poli(metacrilato de metilo) fabricado de una resina reactiva de metacrilato de metilo.

Se pueden introducir agentes reaccionantes de una resina termoplástica reactiva para llenar los espacios abiertos en el molde dejados por el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. La resina termoplástica reactiva se puede polimerizar a continuación para formar un polímero termoplástico.

- Realizaciones ilustrativas incluyen además artículos de materiales compuestos reforzados con fibras. Los artículos pueden incluir: (i) una pluralidad de fibras, y (ii) una matriz de resina termoplástica polimerizada fabricada de: (a) un primer polímero termoplástico en contacto con la pluralidad de fibras, y (b) un segundo polímero termoplástico. El primer y segundo polímeros termoplásticos tienen regiones espacialmente distintas en la matriz de resina termoplástica polimerizada.

Breve descripción de los dibujos

- Se puede comprender mejor la naturaleza y las ventajas de la presente invención haciendo referencia a las partes restantes de la memoria descriptiva y los dibujos en los que se usan números de referencia similares en los diversos dibujos para referirse a componentes similares. En algunos casos, una subetiqueta está asociada con un número de referencia y sigue un guión para indicar uno de los múltiples componentes similares. Cuando se hace referencia a un número de referencia sin especificación a una subetiqueta existente, se pretende hacer referencia a todos esos componentes múltiples similares.

La Fig. 1 es un diagrama de flujo de etapas seleccionadas en un método para fabricar un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con las realizaciones de la invención;

La Fig. 2 muestra una sección transversal simplificada de un material compuesto reforzado con fibras ilustrativas de acuerdo con las realizaciones de la invención;

- La Fig. 3 muestra un dibujo simplificado de una pala de turbina eólica según las realizaciones de la invención; y

La Fig. 4 muestra un dibujo simplificado de un panel de vehículos según la realización de la invención.

Descripción detallada de la invención

- Los métodos actuales de fabricación de artículos de materiales compuestos reforzados con fibras introducen en un molde para el artículo de material compuesto tanto un primer polímero termoplástico ya polimerizado como una resina termoplástica reactiva para un segundo polímero termoplástico. El primer polímero termoplástico ya polimerizado es normalmente parte de un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras que se ha fabricado antes de introducirlo en el molde. Los agentes reaccionantes de la resina termoplástica reactiva para el segundo polímero termoplástico se introducen como un líquido que llena los espacios intersticiales del material termoplástico preimpregnado que contiene fibras, así como otras regiones abiertas en el molde. A diferencia del primer polímero termoplástico ya polimerizado, el segundo polímero termoplástico se forma *in situ* en el molde a medida que se ajustan las condiciones para promover la polimerización de los agentes reaccionantes en la resina termoplástica reactiva.

- En algunos ejemplos, el primer y segundo polímeros termoplásticos son diferentes tipos de polímeros además de estar en regiones espacialmente distintas del artículo de material compuesto. Por ejemplo, el primer polímero termoplástico puede ser fabricado de un polímero tipo poliamida (p. ej., PA-6, PA-12, copolímeros o mezclas de PA-6 y PA-12, etc.), mientras que el segundo polímero termoplástico puede ser poli(metacrilato de metilo) (PMMA). En ejemplos adicionales, el primer y segundo polímero termoplástico pueden ser el mismo tipo de polímero. Por ejemplo, ambos polímeros podrían ser un polímero tipo poliamida, un polímero tipo PMMA, un polímero tipo poli(tereftalato de butileno) o un polímero tipo policicloolefina, entre otros tipos de polímeros termoplásticos reactivos.

- Con referencia ahora a la FIG. 1, se muestra un diagrama de flujo de etapas seleccionadas en un método 100 para hacer un material compuesto reforzado con fibras. El método 100 puede incluir suministrar a un molde 102 un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. El material puede incluir un polímero termoplástico ya polimerizado que une conjuntamente una pluralidad de fibras. Los polímeros termoplásticos ilustrativos incluyen polímeros fabricados de una primera resina termoplástica reactiva, donde la resina incluye agentes reaccionantes monómeros y oligómeros tales como monómeros tipo lactama (por ej., caprolactama, lauro lactama, etc.) para fabricar polímeros tipo poliamida, oligómeros de tereftalato de butileno cíclico (CBT) para fabricar poli(tereftalato de butileno) (PBT) y metacrilato de metilo (MMA) para producir poli(metacrilato de metilo) (PMMA), entre otras resinas termoplásticas reactivas. Las fibras ilustrativas para el material pueden incluir fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras minerales y fibras de polímeros orgánicos, entre otros tipos de fibras. Las formas y tamaños de las fibras pueden incluir fibras cortadas (largas y/o cortas), fibras continuas, mechas y fibras enrolladas, entre otros tipos de fibras. En algunas realizaciones, las fibras pueden aprestarse con una composición de apresto reactiva para ser fibras reactivas. Detalles adicionales sobre la pluralidad de fibras se describen a continuación en la discusión de los presentes materiales compuestos reforzados con fibras.

- La pluralidad de fibras puede estar dispuesta en un sustrato de fibras tal como una estera de fibras, tela de fibras, mechas, etc. La fibra en esterías y telas de fibras puede ser tejida o no tejida. Las telas tejidas se producen tejiendo múltiples hebras de mechas juntas. Las hebras de mechas se tejen comúnmente de modo que una primera pluralidad de hebras se extiende en una primera dirección (por ej., dirección de la trama) y una segunda pluralidad de hebras se

5 extienden en una segunda dirección que es típicamente ortogonal a la primera dirección (por ejemplo, dirección de la urdimbre). La primera pluralidad de hebras son aproximadamente paralelas entre sí al igual que la segunda pluralidad de hebras. Las telas tejidas pueden ser unidireccionales, donde todos o la mayoría de las hebras de mechas corren o se extienden en la misma dirección, o pueden ser bidireccionales, en donde las hebras de mechas corren en dos direcciones, típicamente ortogonales. Se pueden usar varios tejidos para formar las telas que incluyen: tejidos lisos, tejidos de sarga, tejidos de satén, tejidos multiaxiales o costuras.

10 Las realizaciones de la pluralidad de fibras también incluyen esteras de fibras no tejidas. Las esteras de fibras no tejidas se forman comúnmente de fibras que están entrelazadas o malladas juntas en lugar de ser tejidas en una dirección uniforme. Las esteras de fibras no tejidas exhiben características de resistencia más uniformes en comparación con las telas tejidas. Dicho de otra manera, la resistencia de las esteras de fibras no tejidas es típicamente menos dependiente de la dirección, de modo que se logra una resistencia más uniforme independientemente de la dirección en que se tense la estera. En comparación, la resistencia de las telas tejidas es direccionalmente dependiente, por lo que las telas exhiben sustancialmente más resistencia en una dirección alineada con las fibras y menos resistencia en una dirección desalineada de las fibras. Las telas tejidas son sustancialmente más fuertes que las esteras no tejidas cuando la tensión está alineada con las fibras.

20 Las realizaciones del material termoplástico preimpregnado que contiene fibras también pueden incluir materiales fabricados a través de procesos convencionales tales como impregnación con películas e impregnación con polvos de sustratos fibrosos con películas y/o polvos de polímeros termoplásticos. Por ejemplo, el material preimpregnado que contiene fibras se puede hacer poniendo en contacto la pluralidad de fibras con el primer polímero termoplástico ya polimerizado. El primer polímero termoplástico se puede entonces calentar, fundir y/o prensar con la pluralidad de fibras para formar el material termoplástico integrado preimpregnado que contiene fibras. El primer polímero termoplástico puede ponerse en contacto con la pluralidad de fibras como una masa fundida fluida; o como un polímero sólido en forma de polvo, gránulos, perlas, virutas, astillas, o películas, entre otras formas.

25 Los materiales termoplásticos preimpregnados que contienen fibras pueden incluir láminas preimpregnadas, varillas pultruidas y cintas unidireccionales, entre otros materiales. Se pueden suministrar dos o más formas del material al molde, tal como una lámina preimpregnada y una varilla pultruida. El material se puede disponer en el molde como capas apiladas de una sola forma (p. ej., capas apiladas de hojas preimpregnadas), capas alternas de diferentes formas (p. ej., capas alternas de láminas preimpregnadas) y combinaciones de diferentes formas (p. ej., una combinación de láminas preimpregnadas y varillas pultruidas), entre otras disposiciones. El material termoplástico preimpregnado puede llenar aproximadamente el 5% a aproximadamente el 95% del volumen del molde. Los intervalos de llenado más ejemplares incluyen aproximadamente 10% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 20% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 30% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 40% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 50% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 60% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 70% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; aproximadamente 80% en volumen a aproximadamente 90% en volumen; etc.

40 El método 100 también puede incluir la introducción de agentes reaccionantes de una segunda resina termoplástica reactiva en el molde 104. La segunda resina es una resina líquida de viscosidad relativamente baja en comparación con una masa fundida del polímero termoplástico final. La resina llena los espacios intersticiales entre el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras, así como otra región abierta en el molde. Como se indicó anteriormente, en algunas realizaciones, la segunda resina termoplástica reactiva puede formar el mismo tipo de polímero que el primer polímero termoplástico, mientras que en realizaciones adicionales la segunda resina puede formar un tipo diferente de polímero. Las segundas resinas termoplásticas reactivas ilustrativas incluyen agentes reaccionantes tipo resinas termoplásticas reactivas tales como monómeros tipo lactamas (p. ej., caprolactama, lauro lactama, etc.) para producir polímeros tipo poliamidas, oligómeros de tereftalato de butileno cíclico (CBT) para fabricar poli(tereftalato de butileno) (PBT) y metacrilato de metilo (MMA) para producir poli(metacrilato de metilo) (PMMA), entre otros agentes reaccionantes tipo resina termoplástica reactiva.

50 La segunda resina termoplástica reactiva puede suministrarse al molde mediante infusión al vacío, procesos de moldeo por transferencia de resina (RTM) (por ejemplo, moldeo por transferencia de resina asistida por vacío o VARTM), y procesos de moldeo por inyección-reacción (RIM) (por ej., moldeo por inyección de reacción estructural o SRIM), entre otras técnicas para introducir resinas en los moldes. Se debe tener en cuenta que mientras que la infusión al vacío y los procesos RTM y RIM se asocian normalmente con el suministro de agentes reaccionantes termoestables a un molde, en el método 100 la resina termoplástica reactiva incluye agentes reaccionantes para polímeros termoplásticos.

55 En algunas realizaciones, se pueden agregar fibras adicionales al molde, antes de la introducción de la segunda resina termoplástica reactiva en el molde. Las fibras adicionales pueden tomar la forma de telas tejidas, esteras no tejidas, mechas y combinaciones de las mismos. En realizaciones adicionales, la segunda resina termoplástica reactiva se puede combinar con fibras adicionales. Las fibras adicionales se pueden mezclar con la resina antes de su introducción en el molde. Cuando se combinan fibras adicionales con la resina antes de su introducción en el molde, se puede usar una técnica directa de materiales termoplásticos reforzados con fibras largas (D-LFT). Las técnicas D-LFT alimentan fibras continuas en una extrusora donde se combinan con la resina antes de que se suministre al molde.

En algunas realizaciones, las fibras adicionales pueden ser del mismo tipo, tamaño y forma que la pluralidad de fibras utilizadas en el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. En realizaciones adicionales, las fibras adicionales pueden ser diferentes de la pluralidad de fibras usadas en el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. Por ejemplo, la pluralidad de fibras usadas en el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras pueden ser telas tejidas o mechas, y las fibras adicionales pueden ser esteras no tejidas o fibras cortadas. En aún realizaciones adicionales, las fibras adicionales pueden aprestarse con una composición de apresto reactiva para ser fibras reactivas.

Después de suministrar el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras y los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva, el molde se puede configurar para facilitar la polimerización de la segunda resina termoplástica reactiva 106. En algunas realizaciones, el molde se puede ajustar para las condiciones de polimerización antes de que se introduzca la segunda resina termoplástica reactiva. Por ejemplo, el molde puede precalentarse a una temperatura de polimerización de la resina para que los agentes reaccionantes comiencen a polimerizar tan pronto como se introduzcan en el molde. En realizaciones adicionales, el molde se puede establecer en condiciones de polimerización después de que la resina se haya introducido en el molde. Los ejemplos incluyen calentar el molde a una temperatura de polimerización después de que una parte o toda la resina se haya introducido en el molde.

Después de que finalice la polimerización de la segunda resina termoplástica reactiva, el artículo de material compuesto reforzado con fibras puede retirarse del molde 108. En algunas realizaciones, el artículo puede liberarse del molde en forma terminada, mientras que en realizaciones adicionales el artículo puede sufrir una o más etapas de acabado adicionales. Estas etapas de acabado pueden incluir lijar bordes y/o superficies ásperas, recocer térmicamente el artículo y aplicar pintura, laca y/u otros materiales de recubrimiento a las superficies externas del artículo.

El molde en sí puede estar construido de un material que conserve su integridad estructural bajo las condiciones de polimerización, y no reaccione ni se una irreversiblemente con el artículo de material compuesto reforzado con fibras. Ejemplos de materiales de moldes incluyen metales, plásticos y cerámicas, entre otros materiales. La superficie interior del molde que entra en contacto con el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras y la segunda resina termoplástica reactiva puede incluir una película, revestimiento y/o capa antiadherente y/o de liberación para facilitar la extracción del artículo del molde.

El molde puede incluir secciones extraíbles, tales como secciones superior e inferior extraíbles. La sección superior puede colocarse para formar la parte superior del molde y las secciones superior e inferior pueden estar bloqueadas o de cualquier otro modo estrechamente aseguradas a otras secciones periféricas del molde, como sus lados. Un molde ilustrativo puede incluir uno o más puertos de entrada con válvulas que permiten la introducción de la segunda resina termoplástica reactiva en el molde. Un molde también puede incluir uno o más respiraderos de salida de gases que permiten eliminar el aire y otros gases del molde a medida que se llena con la segunda resina termoplástica reactiva líquida. También puede incluir un puerto de salida para vacío que se puede utilizar para evacuar el aire y otros gases del molde antes o durante la introducción de la resina.

La FIG. 2 muestra una sección transversal simplificada de un material compuesto 200 reforzado con fibras ilustrativas de acuerdo con las presentes realizaciones. El material compuesto 200 reforzado con fibras representa un ejemplo del material utilizado para fabricar los presentes artículos de materiales compuestos reforzados con fibras (no mostrados). La sección transversal del material compuesto 200 muestra fibras 204 en forma de una tela tejida en contacto con un primer polímero termoplástico 206. Las fibras 204 y el primer polímero termoplástico 206 fueron originalmente parte de un material termoplástico preimpregnado que contenía fibras suministrado a un molde para el artículo de material compuesto reforzado con fibras. Se encuentra un segundo polímero termoplástico 208 en las áreas del artículo de material compuesto reforzado con fibras que no estaban ocupadas por el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras. El primer polímero termoplástico 206 y el segundo polímero termoplástico 208 constituyen la matriz de resina termoplástica polimerizada que mantiene las fibras 204 en su lugar y constituye una porción significativa de la mayor parte de la masa de material compuesto reforzado con fibras.

Como se ilustra en la FIG. 2, el primer polímero termoplástico 206 y el segundo polímero termoplástico 208 ocupan regiones espacialmente distintas de la matriz de resina termoplástica polimerizada. Aunque los polímeros termoplásticos están en regiones espacialmente distintas, todavía están en contacto y pueden mezclarse en cierta medida alrededor de la interfase de contacto. En estas realizaciones (no mostradas), el material compuesto 200 reforzado con fibras puede incluir una o más regiones combinadas además de las regiones espacialmente distintas de la matriz de resina termoplástica polimerizada. Las regiones combinadas se pueden encontrar en las interfases de contacto entre el primer polímero termoplástico 206 y el segundo polímero termoplástico 208 donde los dos polímeros se mezclan y se han combinado. En la mayoría de los casos, la región combinada representa una mezcla física de los polímeros termoplásticos separados en lugar de una combinación química como cabría esperar de la copolimerización de los monómeros de cada uno de los polímeros termoplásticos.

El grado de mezcla en las interfases de contacto entre el primer y el segundo polímero termoplástico puede depender en parte de si la temperatura de la polimerización para formar el segundo polímero termoplástico 208 está en o por encima del punto de fusión del primer polímero termoplástico 206. Cuando el segundo polímero termoplástico 208 se

forma en o por encima del punto de fusión del primer polímero termoplástico 206, existe una mayor posibilidad de que los estados fluidos de los polímeros provoquen el entremezclado y la combinación donde entran en contacto vía sus interfaces. Por otro lado, cuando el segundo polímero termoplástico 208 se forma por debajo de ese punto de fusión, el primer polímero termoplástico 206 permanece sólido y menos propenso a mezclarse con el segundo polímero termoplástico 208. En realizaciones adicionales, el grado de mezcla en las interfaces de contacto entre el primer y el segundo polímero termoplástico pueden depender de la solubilidad del primer polímero termoplástico en la segunda resina termoplástica reactiva. Cuando el primer polímero termoplástico tiene cierta solubilidad en la segunda resina termoplástica reactiva, los dos polímeros termoplásticos pueden unirse por fusión en las interfaces.

Como se indicó anteriormente, las fibras 204 en el material compuesto 200 reforzado con fibras pueden incluir un solo tipo de fibra o dos o más tipos de fibras. Ejemplos de tipos de fibras incluyen fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras minerales y fibras de polímeros orgánicos, entre otros tipos de fibras. Las fibras 204 pueden elegirse entre uno o más de estos tipos de fibras. Los ejemplos de fibras de vidrio pueden incluir "vidrio E", "vidrio A", "vidrio C", "vidrio S", "vidrio ECR" (vidrio resistente a la corrosión), "vidrio T" y flúor y/o derivados de los mismos exentos de boro. Las fibras cerámicas ilustrativas pueden incluir óxido de aluminio, carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de silicio y fibras de basalto, entre otros. Las fibras de carbono ejemplares pueden incluir grafito, carbono semicristalino y nanotubos de carbono, entre otros tipos de fibras de carbono. Los ejemplos de fibras metálicas pueden incluir aluminio, acero y wolframio, entre otros tipos de fibras metálicas. Los ejemplos de fibras de polímeros orgánicos pueden incluir fibras de poliaramida, fibras de poliéster y fibras de poliamida, entre otros tipos de fibras de polímeros orgánicos.

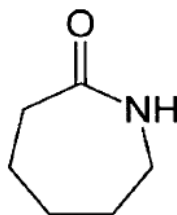
Las fibras 204 pueden variar en tamaño y forma desde fibras cortadas hasta fibras largas, fibras continuas, mechas y fibras enrolladas, entre otras. En algunas realizaciones, las fibras 204 se tratan con una composición de apresto que puede mejorar las características físicas de las fibras de varias maneras, incluyendo una mayor dureza, mayor resistencia mecánica, mayor humectabilidad y adhesión entre las fibras y la resina. La composición de apresto también puede mejorar la reactividad química de las fibras al proporcionarles agentes reactivos que inician y/o promueven la polimerización de la composición de resina que entra en contacto con las fibras "reactivas". Los agentes reactivos pueden incluir compuestos activadores del acoplamiento que incluyen un resto que contiene silicio que forma un enlace covalente con una superficie expuesta de la fibra de vidrio, y un resto activador que inicia una reacción de polimerización en la composición de resina que entra en contacto con el compuesto activador del acoplamiento unido a la fibra de vidrio. En algunas realizaciones, este resto activador es un resto isocianato bloqueado con caprolactama que inicia una polimerización de la lactama por apertura de anillo cuando las fibras reactivas entran en contacto con monómeros tipo lactamas en la composición de resina. Ejemplos de fibras de vidrio reactivas se describen en las Patentes de EE.UU. asignadas conjuntamente n°s 8.962.735 y 8.791.203; y las Publicaciones de Patentes de EE.UU. Nos. US 2013/0161859 y US 2013/0164449, todas presentadas el 22 de diciembre de 2011; la Publicación de Patente de EE.UU. US 2014/0256201, presentada el 7 de marzo de 2013; y la Publicación de Patente de EE.UU. US 2015/0148498, presentada el 22 de noviembre de 2013. El contenido completo de todas las patentes y solicitudes publicadas se incorpora aquí como referencia para todos los fines.

Como también se señaló anteriormente, el primer polímero termoplástico 206 y el segundo polímero termoplástico 208 pueden ser los mismos o diferentes polímeros termoplásticos fabricados de la misma o diferentes resinas termoplásticas reactivas. Los ejemplos del primer polímero termoplástico 206 incluyen polímeros producidos de una primera resina termoplástica reactiva, donde la resina incluye agentes reaccionantes monómeros y/u oligómeros tales como monómeros tipo lactamas (por ej., caprolactama, laurolactama, etc.) para fabricar polímeros tipo poliamida, oligómeros de tereftalato de butileno cíclico (CBT) para fabricar poli(tereftalato de butileno) (PBT) y metacrilato de metilo (MMA) para producir poli(metacrilato de metilo) (PMMA), entre otros agentes reaccionantes monómeros y/u oligómeros. Los ejemplos del segundo polímero termoplástico 208 incluyen polímeros termoplásticos fabricados de una resina termoplástica reactiva de agentes reaccionantes poliméricos tales como monómeros tipo lactamas (p. ej., caprolactama, laurolactama, etc.) para fabricar polímeros tipo poliamida, oligómeros de tereftalato de butileno cíclico (CBT) para fabricar poli(tereftalato de butileno) (PBT) y metacrilato de metilo (MMA) para producir poli(metacrilato de metilo) (PMMA), entre otros agentes reaccionantes monómeros y/u oligómeros. Ahora se describirán detalles adicionales sobre algunos de estos sistemas de polímeros ilustrativos.

Composiciones ilustrativas de polímeros termoplásticos reactivos

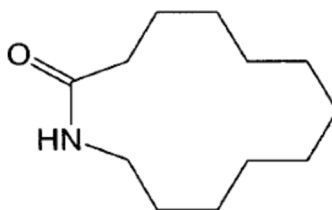
1. Poliamidas de monómeros tipo lactamas

Las poliamidas tales como la poliamida-6 y la poliamida-12, entre otras poliamidas, pueden prepararse usando una resina termoplástica reactiva de monómeros tipo lactamas. Los ejemplos de monómeros tipo lactamas incluyen caprolactama, que puede usarse para hacer poliamida-6, y laurolactama, que puede usarse para fabricar poliamida-12. En el caso de la caprolactama, el agente reaccionante primario en la resina termoplástica reactiva es el monómero tipo caprolactama, una amida cíclica del ácido caproico con una fórmula empírica $(CH_2)_5C(O)NH$, que puede estar representada por la fórmula estructural:



Caprolactama

En el caso de lauro lactama, el agente reaccionante primario en la resina termoplástica reactiva es el monómero tipo lauro lactama, una amida cíclica donde el anillo heterocíclico incluye 12 átomos de carbono ($C_{12}H_{23}NO$), que pueden estar representados por la fórmula estructural:



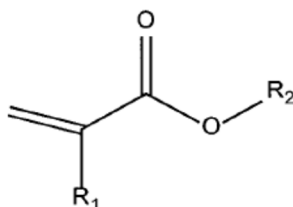
Lauro lactama

La caprolactama tiene especialmente un bajo punto de fusión de aproximadamente $69^{\circ}C$ y una viscosidad en estado fundido (4-8 cP) cercana a la del agua, lo que la hace muy adecuada para humedecer y mezclar con fibras de vidrio. También hay una brecha significativa entre la temperatura de fusión de una resina de caprolactama (por ej., aproximadamente $70^{\circ}C$ a aproximadamente $120^{\circ}C$) y su temperatura de polimerización (por ej., aproximadamente $120^{\circ}C$ a aproximadamente $220^{\circ}C$). Esto reduce la cantidad de polimerización prematura no deseada de una resina termoplástica reactiva que contiene caprolactama antes de que se introduzca en las fibras como una masa fundida líquida y luego se polimerice después del entremezclado con las fibras.

Las resinas termoplásticas reactivas que contienen lactamas también pueden incluir agentes de polimerización tales como un activador de la polimerización y/o un catalizador de la polimerización. Por ejemplo, las resinas termoplásticas reactivas que contienen caprolactama pueden incluir agentes de polimerización tales como un catalizador de polimerización de la caprolactama. Los catalizadores ilustrativos de la polimerización de la caprolactama pueden incluir una sal de una lactama, y la sal puede ser una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo y/o una sal de Grignard de la caprolactama. Por ejemplo, el catalizador de polimerización puede ser una sal de caprolactama de metal alcalino, tal como caprolactama de sodio. En otro ejemplo, el catalizador de polimerización puede ser una sal de Grignard de la caprolactama, tal como una sal de bromuro de magnesio de la caprolactama. Si se usan fibras reactivas, los agentes de polimerización también pueden estar presentes en las fibras y, en algunos casos, un agente de polimerización puede estar presente tanto en la resina termoplástica reactiva como en las fibras reactivas.

2. Poliácridatos a partir de monómeros tipo acrilatos

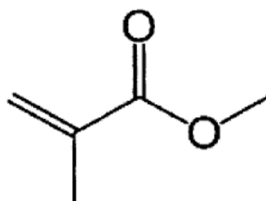
Los polímeros termoplásticos tipo poliácridatos pueden prepararse usando resinas termoplásticas reactivas que incluyen uno o más monómeros tipo acrilatos representados por la fórmula estructural:



Monómero tipo acrilato

Donde R_1 y R_2 son independientemente un hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 . Por ejemplo, cuando R_1 y R_2 son un grupo alquilo de C_1 (es decir, un grupo metilo), el monómero tipo acrilato es el metacrilato de metilo descrito anteriormente. En otro ejemplo, cuando el grupo R_1 es un grupo alquilo de C_1 y el grupo R_2 es un grupo alquilo de C_2 , el monómero tipo acrilato es metacrilato de etilo.

Una resina termoplástica reactiva que incluye agentes reaccionantes tipo monómero de metacrilato de metilo (MMA) puede polimerizarse en un polímero termoplástico tipo poli(metacrilato de metilo) (PMMA). El metacrilato de metilo puede estar representado por la fórmula estructural:

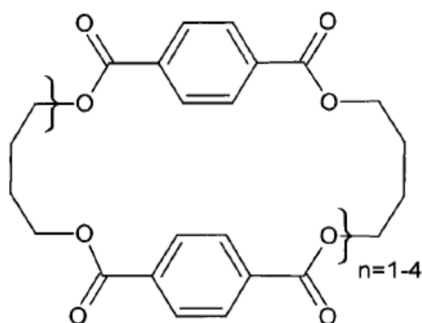


Monómero tipo metacrilato

Se puede introducir una resina termoplástica reactiva de MMA en el molde a una temperatura de aproximadamente 40°C a aproximadamente 100°C. En algunas realizaciones, la resina termoplástica reactiva también puede incluir un iniciador de polimerización (por ej., un compuesto de peróxido orgánico) que inicia la polimerización del MMA en PMMA. En realizaciones adicionales, el iniciador de polimerización y otros promotores de polimerización se pueden introducir separadamente de la resina termoplástica reactiva que contiene MMA, por ejemplo, desde un recipiente de agentes reaccionantes separado. El iniciador de polimerización puede introducirse antes, durante o después de la introducción del MMA en el molde. Los iniciadores de polimerización ilustrativos pueden incluir peróxidos orgánicos (por ej., peróxido de benzoilo vendido bajo el nombre comercial Luperox® EZ-FLO de Arkema Inc., una suspensión acuosa de peróxido de benzoilo).

3. Poliésteres macrocíclicos de oligómeros de poli(tereftalato de alquileno)

Los poliésteres macrocíclicos tales como el poli(tereftalato de butileno) (PBT) y el poli(tereftalato de etileno) (PET), entre otros poliésteres, pueden fabricarse utilizando una resina termoplástica reactiva de oligómeros tipo tereftalato de alquileno cíclico tales como el tereftalato de butileno cíclico (CBT). A continuación, se ilustra un ejemplo de agente reaccionante oligómero tipo CBT:



Ejemplo de tereftalato de butileno cíclico

Debe apreciarse que el presente CBT puede incluir unidades adicionales de tereftalato de butileno incorporadas en el anillo. También debe apreciarse que algunos CBT ilustrativos pueden tener otros restos acoplados al anillo de CBT. El CBT puede comprender una pluralidad de dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., de tereftalato de butileno.

Las resinas termoplásticas reactivas que incluyen oligómeros de CBT son típicamente sólidos a temperatura ambiente (por ej., aproximadamente 20°C) y comienzan a fundirse a alrededor de 120°C. A alrededor de 160°C, los CBTs generalmente están completamente fundidos con una viscosidad en estado líquido de aproximadamente 150 centipoises (cP). A medida que los CBT fundidos se calientan más, la viscosidad puede continuar disminuyendo y, en algunos casos, puede alcanzar aproximadamente 30 cP a aproximadamente 190°C. Los oligómeros de CBT pueden seleccionarse para que tengan un intervalo de temperatura de fusión de, por ejemplo, 120-190°C. Las temperaturas de polimerización de CBT son típicamente superiores a 180°C.

Las resinas reactivas termoplásticas que contienen CBT pueden introducirse en las fibras como una masa fundida. La resina termoplástica reactiva puede incluir compuestos adicionales tales como catalizadores de polimerización, promotores de polimerización, espesantes, dispersantes, colorantes, tensioactivos, retardantes de llama, estabilizadores contra la radiación ultravioleta y cargas que incluyen partículas inorgánicas y nanotubos de carbono, entre otros compuestos adicionales. Cuando los agentes reaccionantes de la resina termoplástica reactiva incluyen oligómeros de un CBT, se selecciona un catalizador de polimerización para impulsar la polimerización de estos tipos de oligoésteres macrocíclicos. Los catalizadores de polimerización ilustrativos pueden incluir compuestos organometálicos tales como compuestos tipo organoestaño y/o órgano-titanatos. Los catalizadores tipo organoestaño ilustrativos incluyen óxidos hidróxidos de monoalquil-estaño (IV), dihidróxidos cloruros de monoalquil-estaño (IV), óxidos de dialquil-estaño (IV), óxidos de bistrilquil-estaño (IV), trisalcóxidos de monoalquil-estaño (V), dialcóxidos de dialquil-estaño (IV) y alcóxidos de trialquil-estaño (IV), entre otros compuestos que contienen estaño. Ejemplos de catalizadores de organotitanato incluyen compuestos tipo tetraalcóxido-titanato y compuestos tipo titanato de tetraalquilo (por ej., titanato de tetra(2-etilhexilo)), entre otros. Un catalizador de polimerización específico para los oligómeros de CBT es butilestaño dihidróxido cloruro.

La resina termoplástica reactiva que contiene CBT también puede incluir un promotor de polimerización que acelera la velocidad de polimerización de los oligómeros. El promotor de polimerización puede ser un compuesto tipo alcohol y/o epóxido. Los alcoholes ilustrativos pueden incluir uno o más grupos hidroxilo, tales como monoalcoholes (por ejemplo, butanol), dioles (por ejemplo, etilenglicol, 2-etil-1,3-hexanodiol, tereftalato de bis(4-hidroxibutilo)), trioles y otros polioles. Los epóxidos ilustrativos pueden incluir uno o más grupos epóxido tales como monoepóxido, diepóxido y epóxidos superiores, tales como el diglicidiléter de bisfenol A. También pueden incluir poliol y poliepóxidos, tales como poli(etilenglicol).

Las realizaciones de resinas termoplásticas reactivas que contienen agentes reaccionantes tipo CBT pueden mantener los agentes reaccionantes separados de cualquier catalizador y/o promotor de polimerización, hasta que la resina se introduzca en el molde o se aplique a las fibras. Esto se debe a que muchos agentes reaccionantes tipo CBT tienen temperaturas de fusión (por ej., aproximadamente 150°C a aproximadamente 190°C) cercanas o superpuestas con las temperaturas de polimerización (por ej., aproximadamente 180°C a aproximadamente 220°C). La separación de agentes reaccionantes de los catalizadores y/o promotores de polimerización puede extender significativamente la vida útil de una resina termoplástica reactiva que contiene CBT, así como reducir el riesgo de polimerización prematura.

En aún realizaciones adicionales, se puede evitar la polimerización prematura o la mezcla no deseada del catalizador y el oligómero de poliéster macrocíclico aplicando por separado el catalizador a las fibras de refuerzo, y agregando poco o nada de catalizador al oligómero. El catalizador se puede aplicar a las fibras de refuerzo como parte de un paquete de apresto. Métodos ilustrativos de aplicación del catalizador a las fibras de refuerzo se describen en la Solicitud de Patente de EE. UU. conjuntamente asignada N° 12/913.326, presentada el 27 de octubre de 2010, titulada "Fibers Treated with Polymerization Compounds and Fiber Reinforced Composites Made Therefrom", cuya descripción completa se incorpora por referencia a todos los efectos.

4. Poliuretanos termoplásticos (TPUs)

Los poliuretanos termoplásticos (TPUs) se pueden producir usando resinas termoplásticas reactivas que incluyen prepolímeros que tienen grupos terminales isocianato (NCO) y agentes de curado. Típicamente, el prepolímero se sintetiza haciendo reaccionar un poliol de cadena larga con un diisocianato para formar una molécula con grupos isocianato reactivos en ambos extremos de la cadena. Los polioles de cadena larga del tipo poliéter y del tipo poliéster pueden usarse para fabricar prepolímeros.

Los prepolímeros reaccionantes en las resinas termoplásticas reactivas pueden curarse mediante la inclusión de una amplia variedad de agentes de curado para formar el polímero termoplástico TPU. La elección de los agentes de curado depende de las propiedades físicas y químicas requeridas, las condiciones de procesamiento y de curado. Los agentes de curado típicos para TPUs son difuncionales, tales como diaminas, dioles e hidroxiaminas. La reacción entre el prepolímero y el agente de curado forma enlaces uretano (en el caso de un agente de curado tipo diol) o enlaces de urea (en el caso de un agente de curado tipo diamina).

Las funcionalidades tipo isocianato en los prepolímeros son muy reactivas y reaccionarán fácilmente con grupos hidroxilo o amino en moléculas agentes de curado. Por lo tanto, la mezcla de prepolímero y agente de curado tiene una vida útil limitada. En el proceso convencional de formación de un poliuretano termoplástico por moldeo, a menudo se requiere que la mezcla de prepolímero y agente de curado se prepare justo antes de usarse para el moldeo. La vida útil limitada de la mezcla de prepolímero y agente de curado limita la ventana de procesamiento de los procesos de fabricación de materiales compuestos. Por lo tanto, las realizaciones de la presente invención incluyen un sistema de dos depósitos para separar los agentes reaccionantes prepolímeros de los agentes de curado en dos depósitos, antes de que se mezclen y apliquen como una resina termoplástica reactiva a las fibras o al molde, abordando el problema de la corta vida útil de estas resinas termoplásticas reactivas.

Ejemplos

Palas de turbinas eólicas fabricadas a partir de un material compuesto de PA-6 y PMMA reforzado con fibra de vidrio

Este ejemplo ilustra la producción de una pala de turbina eólica (un artículo de material compuesto reforzado con fibras) que puede incluir fibras de vidrio, una primera región de polímero termoplástico tipo poliamida-6 (PA-6) y una segunda región de polímero termoplástico tipo poli(metacrilato de metilo) (PMMA). La Fig. 3 muestra un dibujo simplificado de una realización de dicha pala de turbina eólica 302. La producción de la pala de turbina eólica puede incluir la preparación de un material PA-6 preimpregnado que contiene fibras de vidrio que se suministrará al molde para la pala de turbina eólica. El material preimpregnado puede producirse calentando una tela o estera de vidrio a una temperatura que elimine eficazmente la humedad de la tela o estera (por ej., 100°C-175°C). Se puede soplar nitrógeno seco sobre la tela o estera de vidrio durante la aplicación de los agentes reaccionantes tipo resina PA-6 reactiva que incluyen la caprolactama para evitar que la humedad en la atmósfera ambiente se absorba en las fibras de vidrio y los agentes reaccionantes. Para controlar el contenido de humedad en la resina reactiva PA-6 entremezclada con las fibras de vidrio pueden usarse procesos de purga de nitrógeno hasta aproximadamente 200 partes por millón (ppm) o menos. Se pueden encontrar detalles adicionales sobre la fabricación de material PA-6 preimpregnado que contiene fibras en la Solicitud de Patente de EE.UU. No. de serie 14/794.634, presentada el 8 de

julio de 2015, cuyo contenido completo se incorpora en la presente memoria como referencia para todos los fines.

Se puede aplicar una resina PA-6 reactiva a la estera de vidrio a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de la caprolactama y por debajo de la temperatura de polimerización de la resina. La resina reactiva PA-6 puede incluir caprolactama, caprolactamato de sodio como catalizador de la polimerización y N-acetilcaprolactama como activador de la polimerización. Antes de la aplicación sobre la tela o estera de vidrio, la resina reactiva PA-6 se almacenó en dos depósitos calentados que mantuvieron la caprolactama fundida y el catalizador caprolactamato de sodio en un primer depósito separado del caprolactama fundida adicional y el activador N-acetilcaprolactama en un segundo depósito. Los líquidos de cada depósito se mezclaron en una relación 1:1 con un mezclador estático antes de aplicarse como la resina reactiva PA-6 a la tela o estera de fibra de vidrio. La resina reactiva PA-6 se puede aplicar a la tela o estera de vidrio a una temperatura que varía de aproximadamente 70°C-120°C, donde la tela o estera de vidrio en sí puede tener una temperatura comparable después del tratamiento térmico para eliminar la humedad. Debido a que la viscosidad de la resina reactiva PA-6 es comparable al agua líquida (es decir, menos que 10 cps), la resina rápidamente impregna las fibras de vidrio para formar una amalgama prepolimerizada.

La amalgama es luego transportada por un horno de prensado de doble correa que usa dos correas recubiertas de teflón para presionar y polimerizar la amalgama en el material PA-6 preimpregnado que contiene fibras de vidrio. La temperatura de polimerización en el horno puede variar de aproximadamente 120°C a 220°C (por ej., 160°C) y la amalgama de polimerización puede residir en el horno durante 1 a 20 minutos (por ej., aproximadamente 3,0 minutos). El proceso completo de formación del material PA-6 preimpregnado que contiene de fibras de vidrio tarda típicamente 20 minutos o menos, en algunas realizaciones, 10 minutos o menos, y en realizaciones adicionales, 5 minutos o menos.

El material de PA-6 preimpregnado que contiene fibras se puede colocar luego en un molde. El material PA-6 que contiene fibras puede cortarse previamente, conformarse y apilarse para adaptarse y llenar el interior del molde. Durante la colocación del material PA-6, el molde se puede desmontar en piezas para una mejor accesibilidad. Por ejemplo, el molde puede tener una sección superior e inferior que se puede desmontar y llenar cada una por separado con el material PA-6 preimpregnado que contiene fibras.

Después de que el material PA-6 llene la sección del molde, la resina reactiva de metacrilato de metilo (MMA) puede introducirse en el molde. La resina reactiva de MMA puede incluir un polímero tipo PMMA mezclado con el monómero MMA para reducir la contracción del artículo polimerizado a medida que aumenta la densidad del MMA de aproximadamente 0,9 g/cm³ a aproximadamente 1,2 g/cm³ cuando se polimeriza en PMMA.

Para suministrar la resina reactiva de MMA al molde hay una opción de un depósito y otra de dos depósitos. La opción de un depósito premezcla los monómeros de MMA con un iniciador de polimerización tipo peróxido de benzoilo y mantiene la mezcla a una temperatura menor (por ej., menos que 40°C) para evitar la polimerización prematura. La opción de dos depósitos separa el monómero MMA del iniciador de polimerización tipo peróxido de benzoilo en depósitos separados y los combina inmediatamente antes de su introducción en el molde. Con la opción de dos depósitos, el MMA y el iniciador de polimerización pueden almacenarse a una temperatura más alta.

Antes de que la resina reactiva de MMA se introduzca en el molde se pueden agregar fibras adicionales dentro del molde. La resina reactiva de MMA también puede mezclarse previamente con fibras adicionales antes de introducir la mezcla de resina y fibra en el molde. Las fibras pueden aprestarse con un agente de acoplamiento reactivo que promueva la unión química del MAA a las fibras reactivas. Estos agentes de acoplamiento reactivos pueden incluir agentes de acoplamiento tipo silanos que tienen un resto de metacrilato que copolimeriza con el MMA durante la polimerización, mejorando así la unión fibra-matriz.

Como una resina reactiva de MMA de una o dos partes, la resina puede introducirse a través de puertos de inyección con válvulas en el molde colocados en los lugares deseados en la periferia del molde. El molde también incluye puertos de salida que permiten eliminar el aire y otros gases del molde a medida que la resina reactiva de MMA llena los espacios abiertos en el material PA-6 y otras regiones abiertas dentro del molde. En algunos casos, los puertos de salida pueden estar conectados a una bomba de vacío que evacua los gases que están dentro del molde y acelera el transporte de la resina reactiva líquida de MMA dentro del molde.

Una vez que la resina reactiva de MMA ha llenado el molde, puede mantenerse a una temperatura de polimerización de aproximadamente 40°C-100°C hasta que termine la polimerización a PMMA. El mantenimiento de la temperatura de polimerización en el molde se ve favorecido por la polimerización significativamente exotérmica de MMA en PMMA. Debido a que las cantidades de resina reactiva de MMA se reducen por la presencia del material PA-6 preimpregnado que contiene fibras, y porque el material PA-6 preimpregnado que contiene fibras absorbe parte del calor de reacción del MMA, normalmente no se requiere equipamiento de refrigeración alrededor del molde. El calor también puede ablandar la PA-6 para crear una unión más fuerte entre las regiones de PA-6 y PMMA de la pala final de turbina eólica.

Una vez terminada la polimerización de la resina reactiva de MMA, la pala de turbina eólica puede retirarse del molde. La pala de turbina eólica puede someterse a una o más etapas de acabado tales como lijar bordes y/o superficies rugosas, recocido térmico y aplicar pintura, laca y/u otros materiales de recubrimiento a las superficies externas de la pala.

Pieza de vehículos fabricada de material compuesto de PPMA reforzado con fibras

Este ejemplo ilustra la producción de un panel exterior de automóvil (un artículo de material compuesto reforzado con fibras) que puede incluir fibras de vidrio, una primera región de polímero termoplástico de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y una segunda región de polímero termoplástico también fabricada de PMMA. La Fig. 4 muestra un dibujo simplificado de una realización de dicho panel 402 exterior de automóvil. La producción del panel puede incluir la preparación de un material de PMMA preimpregnado que contiene fibras de vidrio que se suministrará al molde para el panel. El material preimpregnado se puede producir poniendo en contacto una tela o estera de vidrio con una resina reactiva de metacrilato de metilo (MMA) que ha sido calentada a una temperatura de 40-100°C y combinada con una suspensión acuosa de peróxido de benzoilo (por ej., Luperox® EZ- FLO de Arkema, Inc.) inmediatamente antes de entrar en contacto con la tela o estera de vidrio. El peróxido de benzoilo se puede agregar en una cantidad de 3-5% en peso respecto a los monómeros de MMA. Después del contacto, la resina reactiva de MMA de baja viscosidad empapa rápidamente las fibras de vidrio, llenando los espacios abiertos entre las fibras para formar una amalgama de la resina reactiva de MMA y la tela o estera de vidrio. Se pueden encontrar detalles adicionales sobre la fabricación de material de PMMA preimpregnado que contiene fibras en la Solicitud de Patente de EE.UU. No. de Serie 14/845.007, presentada el 3 de septiembre de 2015, cuyo contenido completo se incorpora en la presente memoria como referencia para todos los fines.

En algunos casos, la pluralidad de fibras de vidrio puede tratarse con fibras reactivas (por ej., aprestadas) con uno o más agentes de acoplamiento de PMMA que fortalezcan la unión entre el PMMA y las fibras. El ejemplo de los agentes de acoplamiento puede incluir agentes de acoplamiento tipo silanos que comprenden al menos un resto etilénicamente insaturado (por ej., agentes de acoplamiento tipo silanos que tienen un resto de metacrilato que copolimeriza con el MMA durante la polimerización).

La amalgama es luego transportada por un horno de prensado de doble correa que usa dos correas recubiertas de teflón para presionar y polimerizar la amalgama en el material de PMMA preimpregnado con fibras de vidrio. La temperatura de polimerización en el horno puede variar de aproximadamente 40°C a 100°C (por ej., 70°C) y la amalgama de polimerización puede residir en el horno durante 1 a 20 minutos (por ej., aproximadamente 5,0 minutos). El proceso completo de formación del material de PMMA preimpregnado que contiene fibras de vidrio típicamente tarda 20 minutos o menos, en algunas realizaciones 10 minutos o menos, y en realizaciones adicionales 5 minutos o menos.

El material de PMMA preimpregnado que contiene fibras se puede colocar entonces en un molde. El material de PMMA que contiene fibras también puede cortarse previamente, conformarse y apilarse para adaptarse y llenar el interior del molde. Durante la colocación del material de PMMA, el molde puede desmontarse en piezas para una mejor accesibilidad. Por ejemplo, el molde puede tener una sección superior e inferior que se puede desmontar y cada una se llena por separado con el material de PMMA preimpregnado que contiene fibras.

Después de que el material de PMMA llene la sección del molde, se puede introducir una resina reactiva líquida de metacrilato de metilo (MMA) en el molde. La resina reactiva de MMA puede incluir un polímero tipo PMMA mezclado con el monómero MMA para reducir la contracción del artículo polimerizado a medida que la densidad del MMA aumenta de aproximadamente 0,9 g/cm³ a aproximadamente 1,2 g/cm³ cuando se polimeriza en PMMA.

Para suministrar la resina reactiva de MMA al molde hay una opción de un depósito y otra de dos depósitos. La opción de un depósito premezcla los monómeros de MMA con un iniciador de polimerización tipo peróxido de benzoilo y mantiene la mezcla a una temperatura menor (por ej., menos que 40°C) para evitar la polimerización prematura. La opción de dos depósitos separa el monómero MMA del iniciador de polimerización tipo peróxido de benzoilo en depósitos separados y los combina inmediatamente antes de su introducción en el molde. Con la opción de dos depósitos, el MMA y el iniciador de polimerización pueden almacenarse a una temperatura más alta.

Antes de que la resina reactiva de MMA se introduzca en el molde se pueden agregar fibras adicionales dentro del molde. La resina reactiva de MMA también puede mezclarse previamente con fibras adicionales antes de introducir la mezcla de resina y fibra en el molde. Las fibras pueden aprestarse con un agente de acoplamiento reactivo que promueva la unión química del MMA a las fibras reactivas. Estos agentes de acoplamiento reactivos pueden incluir agentes de acoplamiento tipo silanos que tienen un resto de metacrilato que copolimeriza con el MMA durante la polimerización, mejorando así la unión fibra-matriz.

Como una resina reactiva de MMA de una o dos partes, la resina puede introducirse a través de puertos de inyección con válvulas en el molde colocados en los lugares deseados en la periferia del molde. El molde también incluye puertos de salida que permiten eliminar el aire y otros gases del molde a medida que la resina reactiva de MMA llena los espacios abiertos en el material PA-6 y otras regiones abiertas dentro del molde. En algunos casos, los puertos de salida pueden estar conectados a una bomba de vacío que evacua los gases que están dentro del molde y acelera el transporte de la resina reactiva líquida de MMA dentro del molde.

Una vez que la resina reactiva de MMA ha llenado el molde, puede mantenerse a una temperatura de polimerización de aproximadamente 40°C-100°C hasta que termine la polimerización a PMMA. El mantenimiento de la temperatura de polimerización en el molde se ve favorecido por la polimerización significativamente exotérmica de MMA en PMMA.

5 Debido a que las cantidades de resina reactiva de MMA se reducen por la presencia del material de PMMA preimpregnado que contiene fibras, y porque el material de PMMA preimpregnado que contiene fibras absorbe parte del calor de reacción del MMA, normalmente no se requiere equipamiento de refrigeración alrededor del molde. El calor también puede ablandar o incluso fundir el PMMA para crear una unión más fuerte entre el PMMA del material preimpregnado que contiene fibras y las regiones de PMMA formadas mediante la adición al molde de la resina reactiva de MMA.

Una vez terminada la polimerización de la resina reactiva de MMA, el panel del vehículo puede retirarse del molde. El panel puede someterse a una o más etapas de acabado, tales como lijar los bordes y/o superficies ásperas, recocido térmico y aplicar pintura, laca y/u otros materiales de recubrimiento a las superficies externas del panel.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo de material compuesto reforzado con fibras, método que comprende:
 - I) suministrar a un molde un material termoplástico preimpregnado que contiene fibras, en donde el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras comprende:
 - 5 (i) una pluralidad de fibras, y
 - (ii) un primer polímero termoplástico producido a partir de una primera resina termoplástica reactiva;
 - II) introducir en el molde agentes reaccionantes de una segunda resina termoplástica reactiva, en donde los agentes reaccionantes llenan los espacios abiertos en el molde que son dejados por el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras; y
 - 10 III) polimerizar la segunda resina termoplástica reactiva para formar un segundo polímero termoplástico.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras comprende un sustrato fibroso de la pluralidad de fibras impregnadas con el primer polímero termoplástico producido a partir de la primera resina termoplástica reactiva.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que la pluralidad de fibras se elige entre fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras minerales y fibras de polímeros orgánicos, y sus combinaciones, preferiblemente la pluralidad de fibras son fibras de vidrio elegidas entre vidrio E, vidrio A, vidrio C, vidrio S, vidrio ECR y vidrio T.
- 15 4. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la pluralidad de fibras comprende una o más de fibras cortadas, fibras continuas, mechas o fibras enrolladas.
5. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer polímero termoplástico y el segundo polímero termoplástico son los mismos.
- 20 6. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer polímero termoplástico y el segundo polímero termoplástico son diferentes.
7. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el primer polímero termoplástico se elige entre un polímero tipo poliamida, un polímero tipo poli(tereftalato de butileno), un poli(metacrilato de metilo) y una policicloolefina.
- 25 8. El método según la reivindicación 7, en el que el primer polímero termoplástico comprende el polímero tipo poliamida fabricado de uno o más monómeros reactivos tipo lactamas, preferiblemente el monómero reactivo tipo lactamas se elige entre caprolactama, laurilactama y una combinación de caprolactama y laurilactama, preferiblemente, el polímero tipo poliamida se elige entre poliamida 6, poliamida 12, un copolímero de caprolactama y laurilactama y una mezcla de poliamida 6 y poliamida 12.
- 30 9. El método según la reivindicación 7, en el que el primer polímero termoplástico comprende poli(metacrilato de metilo) producido a partir del monómero metacrilato de metilo.
10. El método según la reivindicación 7, en el que el primer polímero termoplástico comprende poli(tereftalato de butileno) producido a partir de uno o más oligómeros de tereftalato de butileno cíclico.
- 35 11. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los agentes reaccionantes para la segunda resina termoplástica reactiva comprenden metacrilato de metilo, preferiblemente el segundo polímero termoplástico comprende poli(metacrilato de metilo).
12. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el segundo polímero termoplástico comprende una poliamida producida a partir de uno o más monómeros reactivos tipo lactamas.
- 40 13. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el segundo polímero termoplástico comprende poli(tereftalato de butileno) producido a partir de uno o más oligómeros de tereftalato de butileno cíclico.
14. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el método comprende agregar fibras adicionales al molde antes de introducir en el molde los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva, preferiblemente las fibras adicionales se eligen de telas tejidas, esteras no tejidas, y sus combinaciones.
- 45 15. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el método comprende además mezclar los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva con fibras adicionales antes de introducir los agentes reaccionantes en el molde.
16. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el artículo de material compuesto reforzado con fibras comprende una pieza de vehículo o una pala de turbina.

17. El método según la reivindicación 1, en el que la pluralidad de fibras (i) son fibras de vidrio, el primer polímero termoplástico producido a partir de una primera resina termoplástica reactiva (ii) es un polímero tipo poliamida fabricado a partir de una resina reactiva de lactamas.
- 5 18. El método según la reivindicación 17, en el que los agentes reaccionantes para la segunda resina termoplástica reactiva comprenden uno o más monómeros tipo acrilatos, preferiblemente el uno o más monómeros tipo acrilato se eligen entre monómeros tipo acrilato de alquilo y monómeros tipo metacrilato de alquilo, preferiblemente el monómero tipo metacrilato de alquilo comprende metacrilato de metilo.
19. El método según la reivindicación 17, en el que los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva comprenden uno o más monómeros reactivos tipo lactamas.
- 10 20. El método según la reivindicación 17, en el que los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva comprenden uno o más oligómeros tipo tereftalato de butileno cíclico.
21. El método según una o más de las reivindicaciones 17 a 20, en el que el método comprende añadir fibras adicionales en el molde antes de introducir los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva en el molde, preferiblemente las fibras adicionales se eligen de telas tejidas, esteras no tejidas, y sus combinaciones.
- 15 22. El método según una o más de las reivindicaciones 17 a 20, en el que el método comprende mezclar los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva con fibras adicionales antes de introducir los reactivos en el molde.
23. El método según una o más de las reivindicaciones 17 a 22, en el que el polímero tipo poliamida se elige entre poliamida 6, poliamida 12, un copolímero de caprolactama y lauro lactama, y una mezcla de poliamida-6 y poliamida-12.
- 20 24. El método según la reivindicación 17, en el que el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras se forma:
- i) suministrando un sustrato fibroso fabricado de la pluralidad de fibras de vidrio, en donde la pluralidad de fibras de vidrio son fibras de vidrio reactivas;
- ii) aplicando la resina reactiva de lactamas al sustrato fibroso para formar una amalgama de fibras y resina; y
- 25 25. El método según una o más de las reivindicaciones 17 a 24, en el que el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras se elige entre preimpregnados, cintas unidireccionales, varillas pultruidas y combinaciones de los mismos, preferiblemente los preimpregnados comprenden tejidos preimpregnados con un polímero tipo poliamida fabricado a partir de uno o más monómeros reactivos tipo lactamas, preferiblemente el uno o más monómeros reactivos tipo lactamas se eligen entre caprolactama, lauro lactama y una combinación de caprolactama y lauro lactama.
- 30 26. El método según una o más de las reivindicaciones 17 a 25, en el que las fibras de vidrio son fibras de vidrio reactivas que están aprestadas con un compuesto activador de acoplamiento que mejora la unión de la pluralidad de fibras de vidrio al polímero tipo poliamida.
- 35 27. El método según la reivindicación 1, en el que la pluralidad de fibras (i) son fibras de vidrio, el primer polímero termoplástico producido de una primera resina termoplástica reactiva (ii) es un polímero tipo poli(metacrilato de metilo) producido a partir de una resina reactiva de metacrilato de metilo.
28. El método según la reivindicación 27, en el que los agentes reaccionantes para la segunda resina termoplástica reactiva comprenden metacrilato de metilo.
- 40 29. El método según la reivindicación 27, en el que los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva comprenden uno o más monómeros reactivos tipo lactamas.
30. El método según la reivindicación 27, en el que los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva comprenden uno o más oligómeros tipo tereftalato de butileno cíclico.
- 45 31. El método según una o más de las reivindicaciones 27 a 30, en el que el método comprende agregar fibras adicionales en el molde antes de introducir los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva en el molde, preferiblemente las fibras adicionales se eligen de telas tejidas, esteras no tejidas, y sus combinaciones.
32. El método según una o más de las reivindicaciones 27 a 30, en el que el método comprende mezclar los agentes reaccionantes de la segunda resina termoplástica reactiva con fibras adicionales antes de introducir los reactivos en el molde.
- 50 33. El método según la reivindicación 27, en el que el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras se

forma:

i) suministrando un sustrato fibroso fabricado de la pluralidad de fibras de vidrio, en donde la pluralidad de fibras de vidrio son fibras de vidrio reactivas;

5 ii) aplicando la resina reactiva de metacrilato de metilo al sustrato fibroso para formar una amalgama de fibras y resina; y

iii) curando la amalgama de fibras y resina a una temperatura de polimerización para que la resina reactiva de metacrilato de metilo forme el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras.

10 34. El método según una o más de las reivindicaciones 27 a 33, en el que el material termoplástico preimpregnado que contiene fibras se elige entre preimpregnados, cintas unidireccionales, varillas pultruidas y combinaciones de los mismos, preferiblemente las fibras de vidrio reactivas se aprestan con un agente de acoplamiento que comprende al menos un resto etilénicamente insaturado que mejora la unión de la pluralidad de fibras de vidrio al polímero tipo poli(metacrilato de metilo).

100

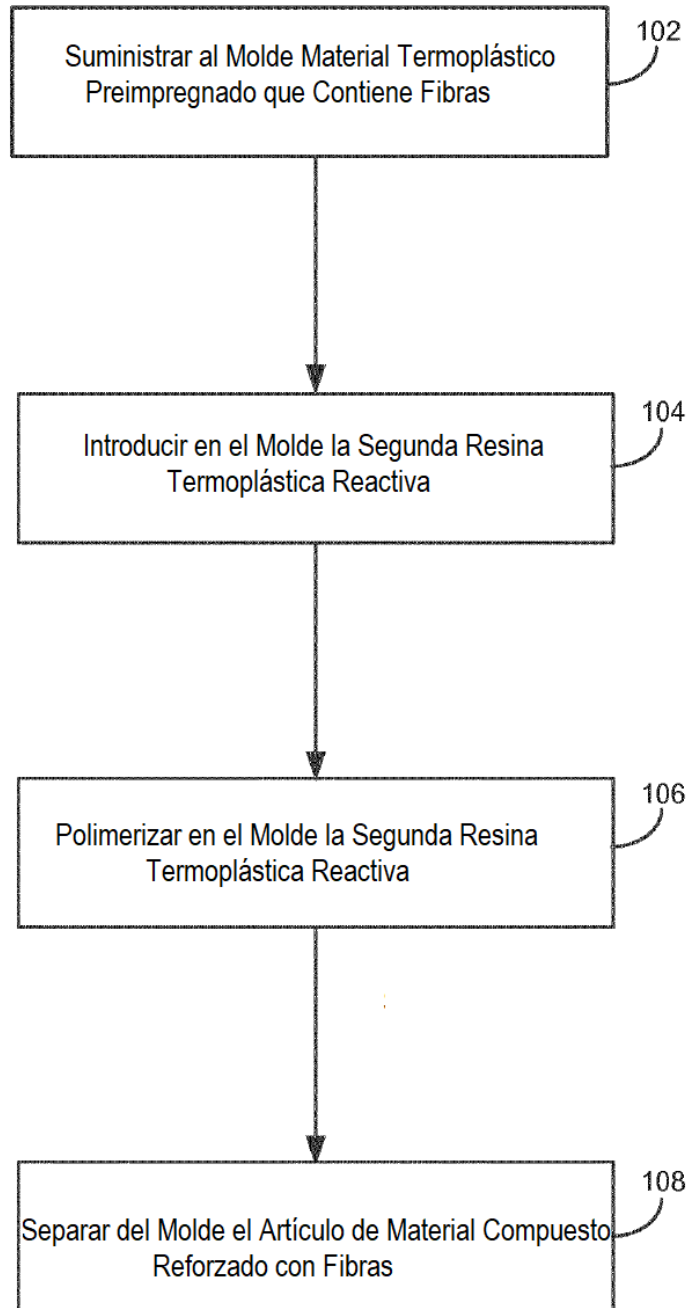


Fig. 1

200

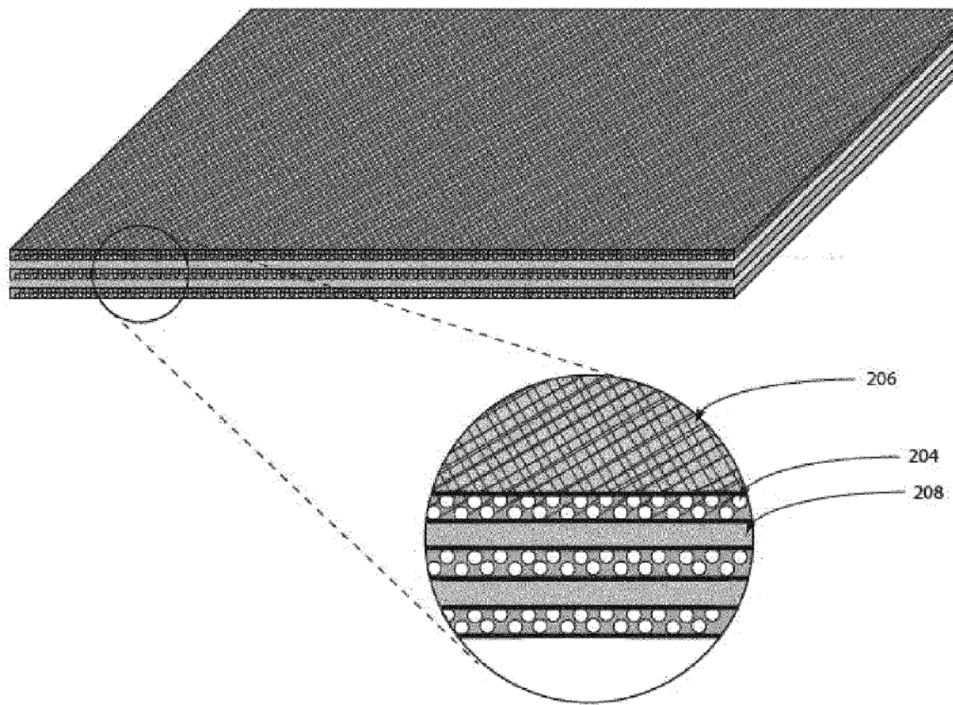


Fig. 2

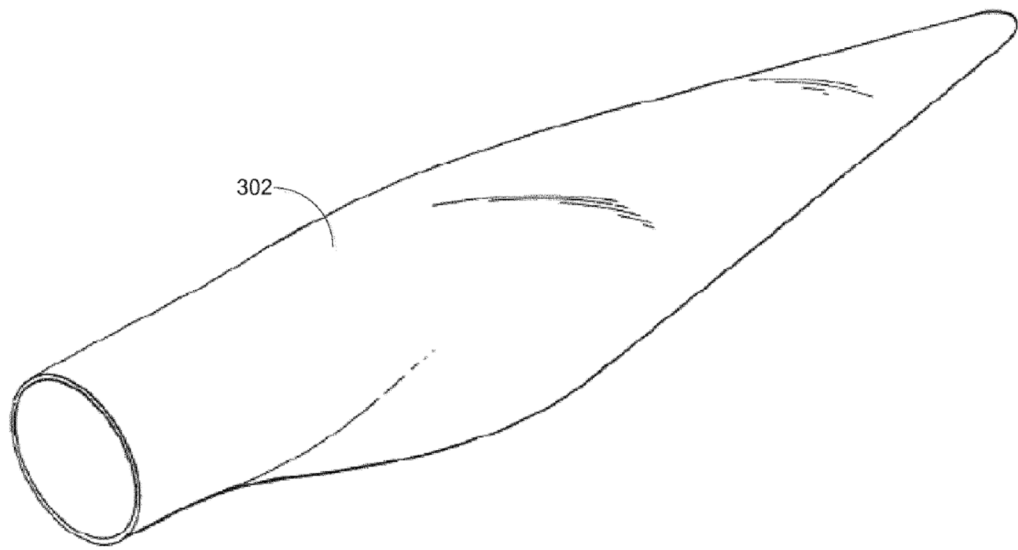


Fig. 3

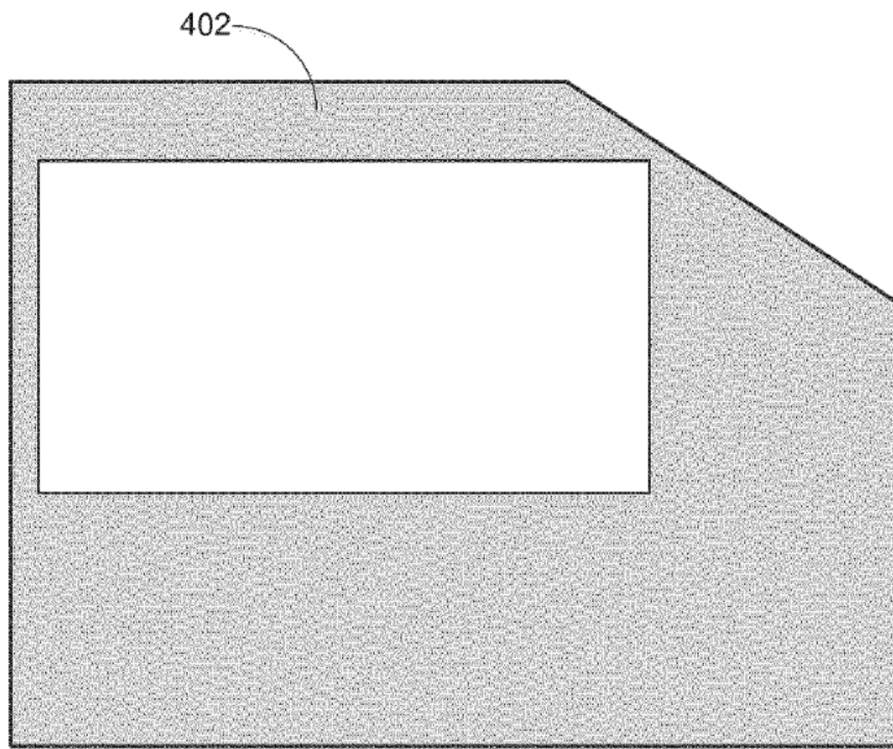


Fig. 4