

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 119**

51 Int. Cl.:

C08J 5/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15153590 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2905303**

54 Título: **Materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra y métodos de preparación**

30 Prioridad:

05.02.2014 US 201414172942

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

11.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHANG, MINGFU;
ASHEBER, YOHANNES;
BLOCK, MICHAEL J.;
GLEICH, KLAUS FRIEDRICH y
ASRAR, JAWED**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 586 119 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 termoplásticos reforzados con fibra y métodos de preparación

Antecedentes de la invención

5 Las resinas termoplásticas se combinan habitualmente con fibras, partículas y otros sólidos para hacer materiales compuestos reforzados. Los sólidos en los materiales compuestos pueden incrementar la resistencia a la tracción, estabilidad dimensional, y otras características físicas y mecánicas de los artículos hechos con los materiales compuestos. Por ejemplo, pueden combinarse fibras de vidrio con una composición de resina termoplástica para producir un material compuesto reforzado con fibra de vidrio (GFRC) con elevada resistencia a la tracción y mejorada rigidez. Las fibras de vidrio pueden adoptar diversas formas, tales como hebras continuas o cortadas, hilaturas, telas tejidas o no tejidas, y hebras de hilo continuas o cortadas.

10 La composición de resina termoplástica y las fibras de vidrio pueden ser suministradas por una extrusora a una máquina de moldeo por compresión o por inyección de manera que se pueden transformar en GFRC. Típicamente, los gránulos de resina y las fibras de vidrio son alimentados juntos o separadamente a la extrusora. Durante el proceso de extrusión empleando una máquina de uno o doble tornillo, la resina se funde y las fibras se dispersan por toda la resina termoplástica fundida para formar una mezcla de fibra/resina. Después, la mezcla de fibra/resina puede ser desgasificada, enfriada y transformada en gránulos. Los gránulos de la dispersión de resina/hebras de fibra seca pueden transformados ser alimentados a una máquina de moldeo en artículos de materiales compuestos moldeados que presentan una dispersión sustancialmente homogénea de fibras de vidrio en todo el artículo del material compuesto.

15 20 Una dificultad en la combinación de la composición de la resina termoplástica y las fibras es la elevada viscosidad típica de la composición de resina fundida. En muchos casos, los polímeros termoplásticos calentados a la temperatura de fusión tienen una viscosidad muy por encima de la del agua a temperatura ambiente, más parecida a un jarabe de carbohidratos tal como melazas a temperatura ambiente. El aumento de temperatura de la resina termoplástica fundida puede además reducir la viscosidad, pero también aumenta el riesgo de que la resina se descomponga térmicamente.

25 En consecuencia, hay una necesidad de desarrollar métodos para preparar materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra que permitan que una composición de resina termoplástica se combine con fibras a viscosidades mas bajas. Hay también una necesidad de métodos para reducir la viscosidad de las composiciones de resinas termoplásticas sin calentar la resina termoplástica polimerizada hasta su temperatura de descomposición. La presente solicitud emprende éste y otros desafíos para preparar materiales compuestos termoplásticos reforzados.

Breve exposición de la invención

30 Se describen métodos para la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras en los que la resina termoplástica pre-polimerizadas de baja viscosidad es utilizada para formar una mezcla de resina/fibra y se proporciona al menos un agente curante para la resina termoplástica pre-polimerizada sobre fibras del tamaño utilizado en el material compuesto. El agente curante en las fibras facilita la polimerización de una resina termoplástica pre-polimerizada de baja viscosidad la cual forma la matriz del material compuesto. Ejemplos de agentes curantes deben incluir compuestos polifuncionales (p.ej. difuncionales, trifuncionales, etc.) que forman enlaces covalentes con los prepolímeros y polímeros en desarrollo de una composición de resina de poliuretano termoplástica. Los métodos presentes permiten la parcial (y en algunos casos completa) eliminación de un agente curante de la composición de resina termoplástica pre-polimerizada introducida en las fibras aprestadas durante la preparación del material compuesto reforzado con fibras. La reducción o separación del agente curante (o agentes curantes) de la composición de resina termoplástica proporciona una vida útil más larga y/o temperatura de tratamiento más alta.

35 40 También se describen materiales compuestos reforzados con fibra que están hechos con fibras aprestadas que contienen al menos un agente curante. Ejemplos de fibras aprestadas pueden incluir fibras de vidrio que son primero mezcladas con una composición de apresto que incluye el agente curante. La composición de apresto puede dejar la superficie de las fibras aprestada con alguna o todas las necesidades del agente curante para facilitar la finalización de la polimerización de la composición de resina termoplástica que hace contacto con las fibras. En algunos ejemplos, puede disponerse más de un tipo de agente curante sobre las fibras aprestadas y al mismo tiempo reducirlas o separarlas de la composición de resina termoplástica.

45 50 La eliminación de un agente curante de la composición de resina termoplástica puede aumentar significativamente la vida útil de la composición de resina. Si bien el agente curante es deseablemente diseñado para facilitar la polimerización de la composición de resina termoplástica bajo condiciones de curado a altas temperaturas, puede a menudo promover la polimerización incluso bajo condiciones más suaves cuando la composición de la resina está mezclada con fibras. Si la polimerización ocurre en gran medida, la composición de la resina llega ser demasiado viscosa para mezclarse adecuadamente con las fibras y a menudo tiene que ser descartada. A efectos de la presente solicitud, la vida útil se mide desde el momento en el que todos los componentes han sido añadidos a la

composición de la resina termoplástica hasta el momento en el que la composición de la resina llega a ser demasiado viscosa para mezclarse adecuadamente con las fibras.

5 Realizaciones de los presentes métodos pueden incluir métodos para preparar materiales compuestos de poliuretano reforzados con fibras aplicando una composición de apresto a una pluralidad de fibras para preparar fibras aprestadas, donde la composición del apresto puede incluir al menos un agente curante para un prepolímero termoplástico de poliuretano. Las fibras aprestadas pueden ponerse en contacto con una composición de prepolímero termoplástico de poliuretano para formar la amalgama resina-fibra, donde la composición de la resina incluye 50% en peso o menos de la cantidad total del agente curante que está también presente en las fibras aprestadas. La amalgama de resina-fibra puede después ser curada para preparar el material compuesto de poliuretano reforzado con fibras.

10 Realizaciones de la invención incluyen también métodos para ampliar la duración de una composición de prepolímero de poliuretano termoplástico utilizada para preparar material compuesto de poliuretano reforzado con fibra. Los métodos pueden incluir la aplicación de una composición de apresto a una pluralidad de fibras para preparar fibras aprestadas, donde la composición de apresto comprende al menos un agente curante para el prepolímero termoplástico de poliuretano. Los métodos pueden además incluir el contacto de las fibras aprestadas con la composición de prepolímero termoplástico de poliuretano para formar la amalgama resina-fibra, y el curado de la amalgama resina-fibra para formar el material compuesto reforzado con fibra. La composición del prepolímero termoplástico de poliuretano tiene al menos dos veces la duración de una resina mixta que comprende la composición del prepolímero termoplástico de poliuretano mezclado con todo el agente curante.

15 Realizaciones de la invención incluyen también materiales compuestos de poliuretano reforzados con fibra preparados a partir de fibras aprestadas. Las fibras aprestadas se preparan poniendo en contacto una pluralidad de fibras con una composición de apresto que incluye al menos un agente curante para el prepolímero de poliuretano termoplástico. Los materiales compuestos reforzados con fibra también incluyen una matriz termoplástica formada a partir de una composición de prepolímero de poliuretano termoplástico que carece al menos de un agente curante.

20 Realizaciones y características adicionales se exponen en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes para los expertos en la técnica tras el examen de la memoria descriptiva o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Las características y ventajas de la invención se pueden realizar y obtener por medio de instrumentos, combinaciones, y métodos descritos en la memoria descriptiva.

Breve descripción de los dibujos

30 Una comprensión adicional de la naturaleza y ventajas de la presente invención puede conseguirse por referencia a las partes restantes de la memoria descriptiva y los dibujos en los que los números de referencia se usan en todos los diferentes dibujos para referirse a componentes similares. En ciertas ocasiones, una subetiqueta se asocia con una referencia numérica y seguida de un guión para indicar uno o múltiples componentes similares. Cuando se hace referencia a una referencia numérica sin especificar una subetiqueta existente, se pretende hacer referencia a múltiples componentes similares.

Fig. 1 muestra etapas seleccionadas en un método para preparar material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con las realizaciones de la invención;

Fig. 2A muestra un esquema de reacción simplificado para la formación de prepolímeros TPU y su reacción con un agente curante para formar un polímero TPU;

40 Fig. 2B muestra una parte de un polímero TPU; y

Fig.3 muestra ejemplos de materiales compuestos reforzados con fibra preparados con las presentes combinaciones de composiciones de resina termoplástica y fibras aprestadas.

Descripción detallada de la invención

45 Los presentes métodos incluyen combinar una composición de resina termoplástica con fibras aprestadas con una composición de apresto que incluye al menos un agente curante para la composición de resina termoplástica. La colocación de alguno o todos los agentes curantes sobre las fibras aprestadas permite concentraciones más bajas de estos componentes en la composición de la resina termoplástica. La concentración mas baja, o en algunos casos la ausencia, de los componentes agentes curantes en la composición de la resina termoplástica incrementa su vida útil. Las bajas concentraciones del agente curante pueden también permitir disminuir la viscosidad de la composición de la resina calentándola a temperatura más alta sin polimerización previa.

55 La fig. 1 muestra etapas seleccionadas en métodos 100 de fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra de acuerdo con los métodos presentes. Los métodos 100 pueden incluir proporcionar una composición de apresto 102 que tiene al menos un agente curante para la composición de resina termoplástica usada en el material compuesto reforzado con fibra. El agente curante presente en la composición de apresto varía dependiendo de la resina termoplástica. Por ejemplo, cuando la composición de la resina termoplástica incluye un prepolímero de

- poliuretano termoplástico, el agente curante es seleccionado para ayudar a polimerizar el prepolímero de poliuretano termoplástico (TPU) bajo las condiciones de polimerización. El agente curante reacciona con los restos reactivos del prepolímero de poliuretano (p. ej. restos de isocianato) para llegar a ser parte de la estructura final del polímero termoplástico del material compuesto reforzado con fibra. El agente curante es polifuncional y capaz de formar enlaces con más de un sitio reactivo del polímero de poliuretano. Las reacciones de unión entre el agente curante y el prepolímero de poliuretano pueden formar bloques de copolímeros que se alternan entre segmentos más cortos y más polares "duros" y segmentos más largos, menos ordenados y más no polares "blandos". Las diferencias en la polaridad química pueden causar una separación de fases de los segmentos duros y blandos, y también crear una atracción electrostática entre los segmentos duros que pueden incrementar la elasticidad del polímero.
- Ejemplos de agentes curantes para la composición de una resina termoplástica pueden incluir aminas, ácidos orgánicos, anhídridos orgánicos, alcoholes, y tioles, entre otros agentes curantes. Cuando la composición de la resina termoplástica incluye un prepolímero termoplástico de poliuretano, ejemplos de agentes curantes de prepolímeros termoplásticos de poliuretano pueden incluir diaminas que forman enlaces urea con los grupos isocianato en el prepolímero, dioles que forman enlaces uretano con los grupos isocianato del prepolímero, e hidroxiaminas que tienen tanto grupos funcionales amino como hidroxil que se unen con el prepolímero. Ellos también pueden incluir agentes curantes polifuncionales tales como polioles (p. ej. trioles), poliaminas (p. ej. triaminas), y trialcanol aminas, entre otros, que pueden proporcionar reticulaciones covalentes limitadas del poliuretano termoplástico en los materiales compuestos reforzados con fibra. Más generalmente, ellos pueden incluir un compuesto que tenga la fórmula $(X)_n-R-(Y)_m$, donde X y Y son independientemente un grupo hidroxilo, o un grupo amino; n y m están independientemente en un intervalo de números enteros de 1 a 3; y R es un grupo orgánico con uno o más átomos de carbono.
- Ejemplos específicos de diaminas pueden incluir etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, y 2,5-diaminotolueno entre otras aminas. Ejemplos específicos de dioles pueden incluir etilenglicol, propilen glicol, dipropilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano dimetanol, y hidroquinona bis(hidroxiethyl) éter (HQEE), entre otros dioles. Ejemplos específicos de hidroxiaminas pueden incluir etanolamina, y 1-amino-2-propanol, entre otras.
- Ejemplos de agentes curantes para prepolímeros termoplásticos de poliuretano pueden también incluir aminas modificadas que contienen al menos un grupo amino y al menos otro grupo funcional capaz de reaccionar con el prepolímero termoplástico de poliuretano, tal como un grupo hidroxilo (-OH), un grupo carboxilo (-COOH), un grupo amida (-C(=O)NH-), y/o un grupo anhídrido, entre otros. Ejemplos de agentes curantes pueden también incluir alcoholes modificados que contienen al menos un grupo hidroxilo y al menos otro grupo funcional capaz de reaccionar con el prepolímero termoplástico de poliuretano, tal como un grupo amina, un grupo carboxilo (-COOH), un grupo amida (-C(=O)NH-), y/o un grupo anhídrido, entre otros grupos.
- Ejemplos de agentes curantes polifuncionales pueden tener tres o más restos funcionales capaces de reaccionar con el prepolímero termoplástico de poliuretano. Ellos pueden incluir glicerol, sorbitol, y sacarosa, entre otros.
- La composición de apresto puede también incluir compuestos adicionales además del agente curante para la composición de la resina termoplástica. Por ejemplo, la composición del apresto puede incluir un disolvente (p. ej. agua, alcohol etílico), agentes de acoplamiento, agentes formadores de películas, lubricantes, agentes humectantes, entre otros compuestos. Los agentes de acoplamiento pueden actuar como agentes químicos de unión para la unión tanto de la fibra de vidrio como de la matriz plástica. Ejemplos de agentes de acoplamiento pueden incluir silanos conteniendo grupos organosilanos que pueden ser agentes de acoplamiento para las fibras de vidrio y el polímero orgánico, y servir de unión de los dos materiales en el artículo de material compuesto.
- En algunos ejemplos, el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento que puede incluir un grupo funcional que puede formar un enlace de unión covalente con el material compuesto de resina termoplástica. Por ejemplo, el agente de acoplamiento puede tener un grupo amino silano o un grupo hidroxil silano. Los grupos funcionales amino o hidroxilo en el compuesto silano de acoplamiento puede reaccionar para formar enlaces covalentes urea y uretano respectivamente, con un prepolímero de poliuretano termoplástico.
- Los agentes formadores de películas pueden proporcionar el grado deseado de enlace entre las fibras en las hebras de fibra para evitar la pelusa y el exceso de filamentación durante el proceso en las operaciones de fabricación de fibra y/o operaciones de fabricación del material compuesto de fibra. Los lubricantes ayudan a proteger la superficie de las fibras de arañazos y abrasiones normalmente causadas por el contacto fibra a fibra y la fricción durante el proceso. Los agentes humectantes facilitan la propagación de la composición de apresto en la superficie de las fibras, y pueden también facilitar la propagación de la composición termoplástica de resina a través de la superficie de las fibras aprestadas.
- Volviendo a la Fig. 1, la composición de apresto descrita arriba puede ser aplicada a las fibras 104. La aplicación de la composición de apresto a las fibras se puede conseguir mediante el recubrimiento con un rodillo tangencial, pulverización, inmersión, contacto, y/o mezclado de la composición de apresto líquida y las fibras. Las fibras aprestadas húmedas pueden ser expuestas a elevadas temperaturas y/o condiciones de flujo turbulento para acelerar su secado.

Ejemplos de fibras utilizadas en las presentes aplicaciones de apresto pueden incluir uno o más tipos de fibras elegidas entre fibras de vidrio, fibras de cerámica, fibras de carbón, fibras de metal, y fibras de polímeros orgánicos, entre otros tipos de fibras. 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 libres de boro de los mismos. Ejemplos de fibras de cerámica pueden incluir óxido de aluminio, carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de silicio, y fibras de basalto, entre otros. Ejemplos de fibras de carbono pueden incluir grafito, carbón semi cristalino, y nanotubos de carbón, entre otros tipos de fibra de carbono. Ejemplos de fibras de metal pueden incluir aluminio, acero, y de wolframio entre otros tipos de fibra de metal. Ejemplos de fibras de polímeros orgánicos pueden incluir fibras de poli aramida, fibras de poliéster, y fibras de poliamida, entre otros tipos de fibras de polímeros orgánicos.

La longitud de la fibra puede variar desde fibras cortadas de cortas a intermedias (p. ej. sobre 12,7 mm o menos de longitud) a fibras largas (p. ej. más de 12,7 mm de longitud), y fibras continuas y hilaturas, entre otras.

Además para conferir propiedades reactivas de curado a las fibras, la composición de apresto puede mejorar las características físicas de las fibras de muchas maneras incluyendo el aumento de la dureza, aumento de la resistencia mecánica, una mayor capacidad de humectación, y un aumento de la adhesión entre las fibras y la resina.

Una vez que las fibras están aprestadas, pueden estar en contacto con la composición de resina termoplástica para hacer la amalgama fibra-resina 106. Como se señaló anteriormente, un ejemplo de composición de resina termoplástica es un prepolímero de poliuretano termoplástico (TPU). Ejemplos de prepolímeros TPU pueden incluir grupos isocianatos reactivos que pueden reaccionar con el agente curante para formar el polímero de poliuretano termoplástico. En las presentes realizaciones, el polímero de poliuretano termoplástico forma el polímero matriz del material compuesto reforzado con fibra.

Con referencia ahora a la Fig. 2A, los prepolímeros de poliuretano termoplástico (TPU) 206 pueden formarse por reacción de un compuesto diisocianato 204 con un compuesto poliol 202. Ejemplos de compuestos de diisocianato pueden incluir alquil diisocianatos tales como diisocianato de hexametileno, y diisocianatos de arilo tales como el diisocianato de tolueno y metilen diisocianato de fenilo, entre otros. Ejemplos de polioles pueden incluir polioles de cadena larga tales como polioles tipo poliéter y polioles tipo poliéster. Ejemplos de polioles tipo poliéteres pueden incluir polietilén glicol, polipropilén glicol, poli(tetrametilén éter) glicol, y tetrahidrofurano éteres, entre otros. Ejemplos de polioles tipo poliésteres pueden incluir polioles producto de la reacción entre el ácido adípico (AA) y el dietilenglicol. La Fig 2A muestra un ejemplo de agente curante 208 que incluye un diol con dos grupos hidroxilo reactivos (-OH) como grupos funcionales. Debería apreciarse que el ejemplo de agente curante 208 es uno de los muchos tipos de agentes curantes descritos anteriormente que pueden ser utilizados en los presentes métodos.

En el esquema de reacción ilustrado en la Fig. 2A, el poliol 202 y el compuesto diisocianato 204 reaccionan para formar el prepolímero TPU 206, y después el prepolímero TPU 206 reacciona con el agente curante 208 para formar el polímero de poliuretano termoplástico (TPU) 210. El polímero TPU 210 incluye un segmento duro formado por grupos diisocianatos adyacentes que son covalentemente unidos por el agente curante, y segmentos blandos formados por cadenas largas en el poliol reaccionado. Debería apreciarse que el polímero TPU 210 mostrado puede formar parte de un polímero TPU más grande.

La Fig. 2B muestra una parte más grande del polímero TPU 212, que incluye una primera fase de unión física de los segmentos duros incorporados en una segunda fase a segmentos blandos. La unión física de los segmentos duros proporciona una reticulación física que comunica una cualidad elastomérica al polímero TPU 212. A diferencia de la reticulación química permanente encontrada en los polímeros elastoméricos como el caucho termoestable, la reticulación física de los segmentos duros es reversible con la aplicación del suficiente calor.

La composición de la resina termoplástica puede incluir al menos un agente curante que es añadido a la composición de la resina antes del contacto con las fibras aprestadas. Cuando las fibras aprestadas incluyen un agente curante en la composición de la resina termoplástica, una concentración más baja del agente curante es requerida en la composición de la resina para completar la polimerización. Por ejemplo, fibras aprestadas que incluyen un agente curante pueden ponerse en contacto con una composición de resina termoplástica que tenga un 50% en peso o menos del agente curante en la composición de la resina. Por ejemplo la composición de la resina puede tener un 50% en peso o menos, un 40% en peso o menos, un 30% en peso o menos, un 25% en peso o menos, un 20% en peso o menos, un 15% en peso o menos, un 10% en peso o menos, un 5% en peso o menos, etc., de la cantidad total de agente curante mientras que el resto es suministrado por las fibras aprestadas. En algunas realizaciones, todo el agente curante puede estar proporcionado por las fibras aprestadas y no hay agente curante presente en la composición de la resina.

Ejemplos de proporciones de distribución de porcentajes de peso para el agente curante en la composición de la resina termoplástica y las fibras aprestadas pueden ser 50:50 (resina:fibra), 40:60, 30:70, 20:80, 15:85, 10:90, 5:95, y 0:100. Estos ejemplos de proporciones de distribución de porcentajes de peso también incluyen intervalos, incluyendo 50:50 a 40:60, 40:60 a 30:70, 30:70 a 20:80, 20:80 a 15:85, 15:85 a 10:90, 10:90 a 5:95, y 5:95 a 0:100. También puede extenderse a dos o más de los intervalos indicados arriba, por ejemplo 50:50 a 30:70, 50:50 a 0:100, 40:60 a 10:90, y etc.

En realizaciones donde dos o más agentes curantes son utilizados, pueden reducirse independientemente o colectivamente en la composición de la resina termoplástica en las cantidades descritas arriba y proporciones de distribución para un único agente curante. Además en realizaciones donde dos o más agentes curantes son utilizados, las cantidades combinadas de los agentes curantes en la composición de la resina pueden ser 50% en peso o menos, 40% en peso o menos, 30% en peso o menos, 25% en peso o menos, 20% en peso o menos, 15% en peso o menos, 10% en peso o menos, 5% en peso o menos, etc., de la cantidad total de los agentes curantes, mientras que el resto es suministrado por las fibras aprestadas. Por ejemplo, la cantidad combinada de los agentes curantes en la composición de la resina puede ser del 50% en peso. Como se señaló anteriormente, las cantidades combinadas de los agentes curantes pueden tener las proporciones de distribución de porcentajes de peso como para el ejemplo con un único agente curante.

La combinación de las fibras aprestadas y la composición de la resina termoplástica para formar la amalgama fibra-resina puede obtenerse mediante técnicas de fabricación de material compuesto termoplástico, incluyendo moldeo inyección de resina (RIM), moldeo inyección de resina estructural (SRIM), moldeo transferencia de resina (RTM), infusión a vacío, procesos de almacenado húmedo, procesos de pulverización, procesos de enrollado de filamentos, y procesos de extrusión por estirado, entre otros procesos. En algunas realizaciones, la amalgama fibra-resina puede formarse en moldeados como hojas (SMCs) y/o compuestos moldeados en masa (BMCs) que pueden ser utilizados en técnicas de moldeo por comprensión para producir material compuesto reforzado con fibra.

Ejemplos de técnicas de fabricación de material compuesto termoplástico pueden incluir también técnicas de moldeo termoplástico de fibras directas-largas (D-LFT). El moldeo D-LFT es una técnica donde la composición de la resina termoplástica es directamente combinada con fibras de vidrio largas y después moldeadas en una operación. Diferente de un proceso de extrusión convencional en el que se utilizan las fibras cortadas, en un proceso D-LFT continuos hilos de hiladas son añadidos a la extrusora. La ventaja del D-LFT es la habilidad para producir significativamente fibras de vidrio más largas en los materiales compuestos finales. En comparación con un proceso LFT estándar basado en gránulos de fibra largos, el proceso D-LFT no produce material semi-acabado. Cuando D-LFT es utilizado en moldeo de comprensión o inyección, una composición de resina-fibra fundida puede ser transferida al instrumento de moldeo situado en una presa de comprensión o directamente inyectada en el molde.

Ejemplos de técnicas de fabricación del material compuesto termoplástico pueden incluir además técnicas de moldeo de inyección de fibras largas (LFI). En las técnicas LFI para materiales compuestos de poliuretano termoplástico reforzado con fibra, las fibras cortadas y los componentes de poliuretano son combinados y añadidos a una cavidad de moldeo en un proceso continuo. El sistema LFI puede incluir un cabezal de mezcla con unidades de corte de fibra para cortar las fibras de vidrio a una longitud especificada. En algunas realizaciones, el polioliol y diisocianato que constituyen el poliuretano pueden también añadirse a la cabeza de mezclado, mientras en otros prepolímeros de poliuretano termoplástico pueden ser añadidos. En cualquier caso, la composición de poliuretano es combinada con las fibras de vidrio cortadas en el cabezal de mezcla. El cabezal de mezcla se puede hacer pasar sobre un molde mientras la combinación de la composición de fibra desde el cabezal de mezcla es vertida en el molde, el cual puede estar calentado. Cuando la adición de la combinación de la composición de fibra es completa, el molde puede ser cerrado y la presión puede ser aplicada. Después de que el tiempo de curado ha pasado (p. ej. de 2 a 10 minutos), el artículo material compuesto reforzado con fibra puede ser separado del molde. Cuando las presentes combinaciones de composiciones de prepolímero de poliuretano termoplástico y el agente curante que contiene las fibras aprestadas son usados, hay una viscosidad mas baja y menos polimerización de la composición de prepolímero en el cabezal de mezcla, lo que implica menor frecuencia de limpieza, mantenimiento y otro tiempo muerto para el sistema LFI.

Acompañando o siguiendo la formación de la amalgama fibra-resina, la composición de la resina termoplástica puede ser polimerizada para formar el material compuesto reforzado por fibra 108. Las condiciones de polimerización pueden incluir el incremento de la temperatura de la amalgama fibra-resina por encima del umbral de la temperatura de polimerización. Los ejemplos de sistemas resina poliuretano termoplástico pueden tener un umbral de temperatura de polimerización en un intervalo desde temperatura ambiente (p. ej. sobre 20 °C) a aproximadamente 180 °C (p.ej. de 100 °C a 150 °C).

La Fig. 3 muestra un ejemplo de material compuesto reforzado con fibra paleta de turbina eólica 302 formada con la presente amalgama fibra-resina. La paleta 302 es uno de los muchos tipos de artículos que pueden formarse con la amalgama. Otros artículos pueden incluir piezas de vehículos (p. ej. piezas de aviones, piezas de automóviles, etc.), piezas de electrodomésticos, contenedores, etc.

Habiendo descrito varias realizaciones, se reconocerá por los expertos en la técnica que diversas modificaciones, construcciones alternativas, y equivalentes pueden ser utilizadas sin apartarse del alcance de la invención. Además, un número de procesos bien conocidos y elementos no han sido descritos para evitar complicar innecesariamente la presente invención. En consecuencia, la descripción anterior no debe tomarse como una limitación del alcance de la invención.

Quando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor intermedio, a la décima parte de la unidad del límite inferior a no ser que el contexto indique claramente lo contrario, entre los límites superior e inferior de ese intervalo es también específicamente discutido. Cada intervalo menor entre cualquier valor establecido o

5 valor que interviene en el intervalo establecido y cualquier otro valor establecido o intervenido en ese intervalo establecido es abarcado. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden independientemente estar incluidos o excluidos en el intervalo, y cada intervalo donde indistintamente, ninguno de los dos o ambos límites estén incluidos en intervalos más pequeños está también abarcado dentro de la invención, sujetos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo establecido. Cuando el intervalo establecido incluye uno o ambos límites, los intervalos que excluyen cualquiera o ambos límites incluidos están también incluidos.

10 Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singular “un”, “una” y “el” incluye referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a “un proceso” incluye una pluralidad de tales procesos y la referencia “la fibra” incluye la referencia a una o más fibras y equivalentes de los mismos conocidos por los expertos en la técnica y así sucesivamente.

15 También las palabras “comprender”, “que comprende”, “incluir”, “incluyendo” y “incluye” cuando se usan en esta memoria descriptiva y en las siguientes reivindicaciones están destinadas a especificar la presencia de características indicadas, números enteros, componentes, o etapas, pero ello no impide la presencia o adición de una o más características, números enteros, componentes, etapas, actos, o grupos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material compuesto de poliuretano reforzado con fibras, cuyo método comprende:
- 5 (i) aplicar una composición de apresto a una pluralidad de fibras para hacer fibras aprestadas
- (ii) poner en contacto las fibras aprestadas con la composición del prepolímero de poliuretano termoplástico para formar una amalgama resina-fibra, y
- (iii) curar la amalgama resina-fibra para formar el material compuesto de poliuretano reforzado con fibra.
- 10 donde la composición de apresto comprende al menos de un agente curante para un prepolímero de poliuretano termoplástico y donde la composición del prepolímero de poliuretano termoplástico incluye un 50% en peso o menos de una cantidad total de al menos un agente curante que también está presente en las fibras aprestadas.
2. El método de la reivindicación 1, donde la composición del prepolímero de poliuretano termoplástico comprende 0% en peso del agente curante que está presente en las fibras aprestadas.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, donde la composición del prepolímero de poliuretano termoplástico es el producto de reacción de:
- (i) un polioliol, preferiblemente el polioliol comprende un poliéster polioliol o un polieter polioliol, preferiblemente el poliéster polioliol comprende un producto de reacción del ácido adipico y dietilen glicol, preferiblemente el polieter polioliol comprende un polialquilen glicol, y
- 20 (ii) un compuesto poliisocianato.
4. El método de la reivindicación 1, donde la composición de apresto comprende al menos un agente curante que es un prepolímero de poliuretano termoplástico.
5. Un método para ampliar la vida útil de la composición de un prepolímero de poliuretano termoplástico usado para preparar un material compuesto de poliuretano reforzado con fibra, cuyo método comprende:
- 25 (i) aplicar una composición de apresto a una pluralidad de fibras para hacer fibras aprestadas
- (ii) poner en contacto las fibras aprestadas con la composición de prepolímero de poliuretano termoplástico para formar una amalgama resina-fibra, y
- (iii) curar la amalgama resina-fibra para formar el material compuesto de poliuretano reforzado con fibra.
- 30 donde la composición de apresto comprende al menos un agente curante para la composición de prepolímero de poliuretano termoplástico y donde la composición de prepolímero de poliuretano termoplástico tiene al menos dos veces la vida útil de la composición de un prepolímero de poliuretano termoplástico teniendo todo el prepolímero de poliuretano termoplástico curante que está presente en las fibras aprestadas.
- 35 6. El método de la reivindicación 4 o 5, donde el prepolímero de poliuretano termoplástico curante comprende un compuesto que tiene la fórmula $(x)_n\text{-R-(Y)}_m$, donde
- X e Y son independientemente un grupo hidroxilo o un grupo amina;
- n y m son independientemente un número entero en el intervalo de 1 a 3; y
- R es un grupo orgánico con uno o más átomos de carbono.
- 40 7. El método de la reivindicación 4 o 5, donde el prepolímero de poliuretano termoplástico curante comprende diaminas, dioles, y hidroxiaminas.
8. El método de la reivindicación 4 o 5, donde la composición de apresto además comprende un agente de acoplamiento, preferiblemente el agente de acoplamiento comprende un silano como agente de acoplamiento.
- 45 9. El método de la reivindicación 1 o 6, donde las fibras aprestadas se ponen en contacto con la composición de prepolímero de poliuretano termoplástico por un proceso de fabricación de material compuesto termoplástico elegido entre moldeo de inyección de resina (RIM), moldeo de inyección de resina estructural (SRIM), moldeo de transferencia de resina (RTM), infusión a vacío, un proceso de almacenado húmedo, un

proceso de pulverizado, proceso de enrollado de filamentos, un proceso de extrusión por estirado, un proceso termoplástico de fibras directo- largas (D-LFT), y un proceso de inyección de fibras largas (LFI).

10. Un material compuesto de poliuretano reforzado con fibras que comprende:
- 5 (i) fibras aprestadas que han sido formadas a partir de una pluralidad de fibras en contacto con una composición de apresto que comprende al menos un agente curante; y
- (ii) una matriz de poliuretano termoplástica formada desde una composición de prepolímero de poliuretano termoplástico que necesita al menos un agente curante.
11. El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras de la reivindicación 10, donde la composición del prepolímero de poliuretano termoplástico es el producto de reacción de
- 10 (i) un polioliol, preferiblemente el polioliol comprende un poliéster polioliol o un polieter polioliol, preferiblemente el poliéster polioliol comprende un producto de reacción de ácido adípico y dietilen glicol, preferiblemente el polieter polioliol comprende polialquilen glicol,
- y
- (ii) un compuesto poliisocianato.
- 15 12. El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras de la reivindicación 10, donde la composición de apresto comprende al menos un agente curante prepolímero de poliuretano termoplástico.
13. El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras de la reivindicación 12, donde el prepolímero de poliuretano termoplástico curante comprende un compuesto que tiene de fórmula $(X)_n-R-(Y)_m$, donde
- X e Y son independientemente un grupo hidroxilo o un grupo amino;
- 20 n y m son independientemente un número entero en un intervalo entre 1 y 3; y
- R es un grupo orgánico con uno o más átomos de carbono.
14. El material compuesto de poliuretano reforzado con fibra de la reivindicación 12, donde el prepolímero de poliuretano termoplástico curante comprende diaminas, dioles, o hidroxiaminas.
- 25 15. El material compuesto de poliuretano reforzado con fibras de la reivindicación 10, donde la composición de apresto además comprende un agente de acoplamiento, preferiblemente el agente de acoplamiento comprende un silano como agente de acoplamiento.

100

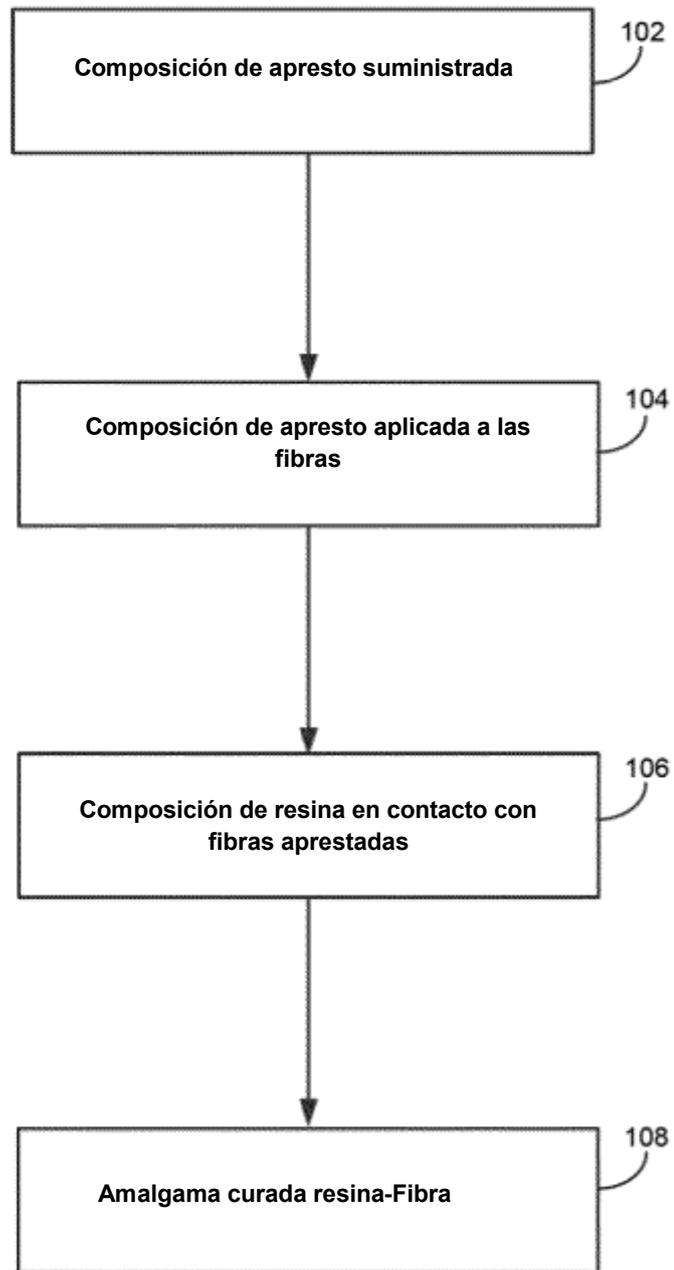


Fig. 1

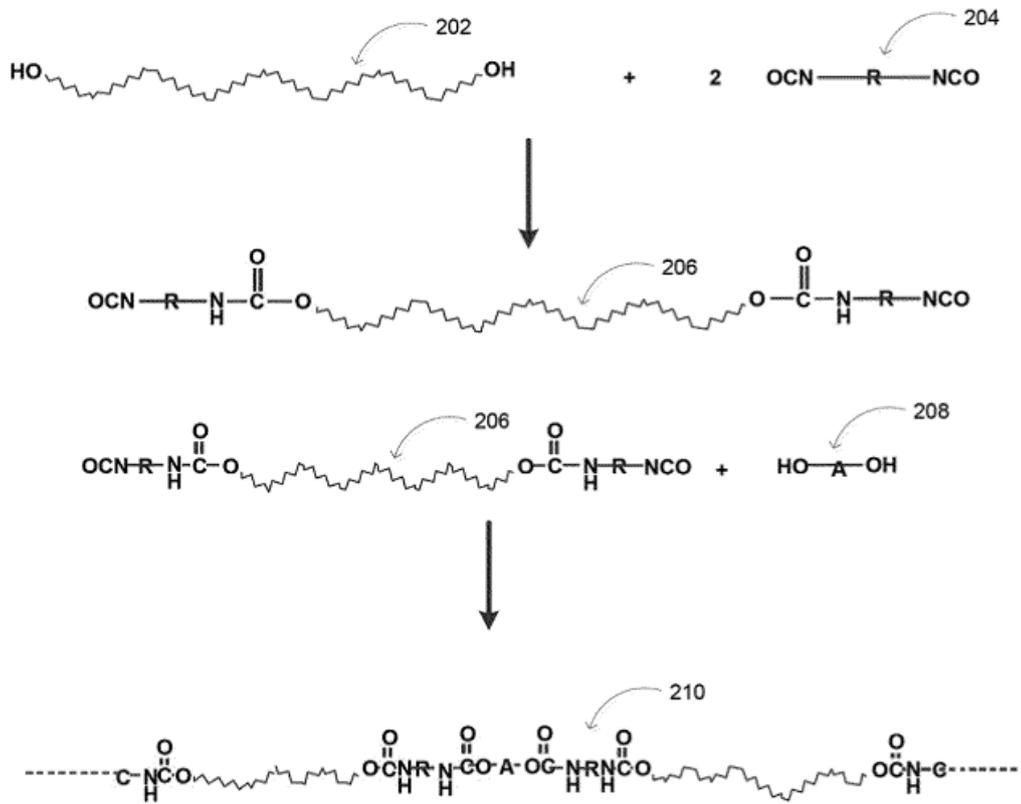


Fig. 2A

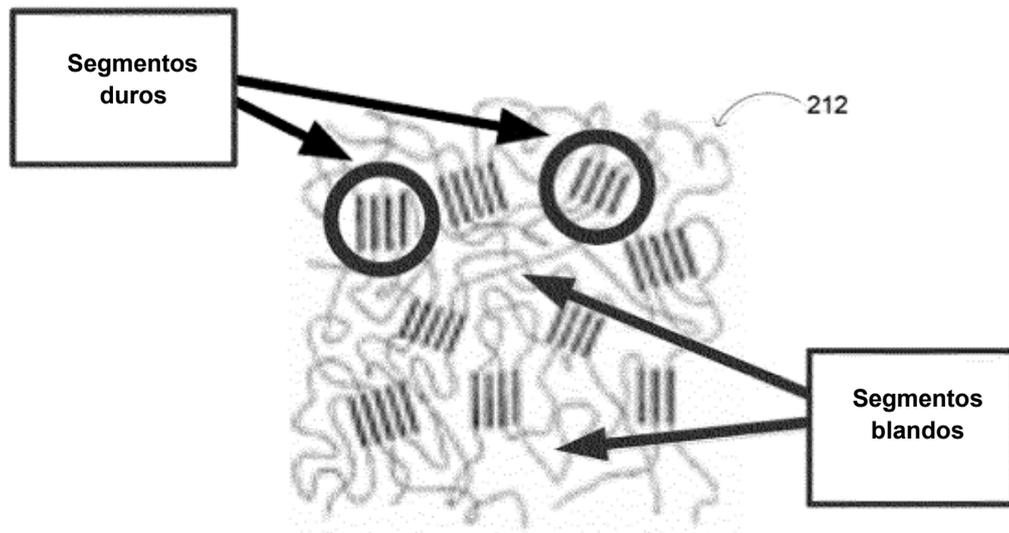


Fig. 2B

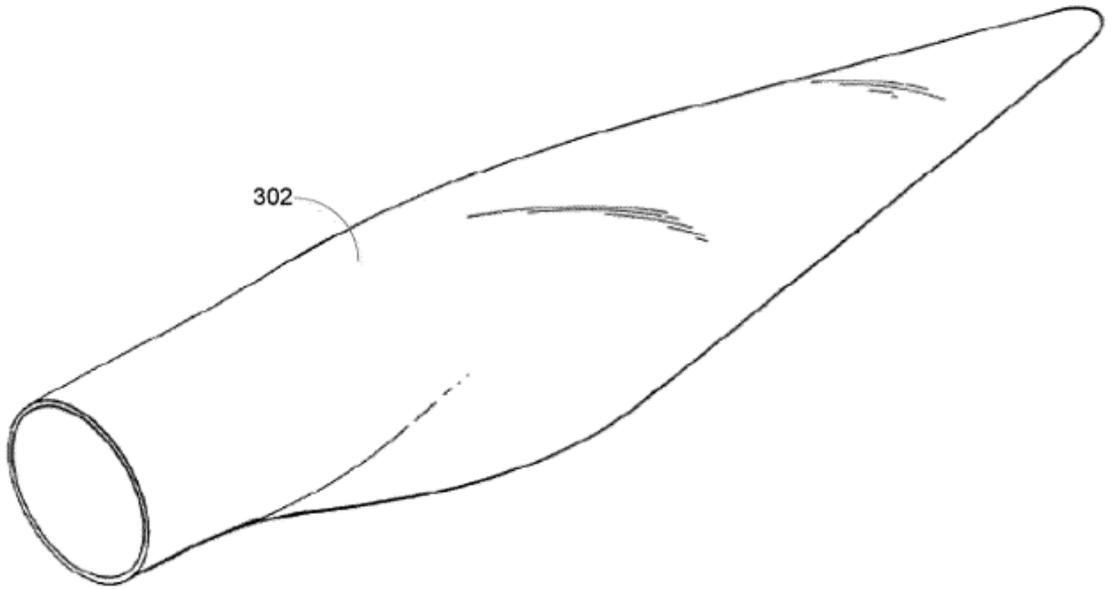


Fig. 3