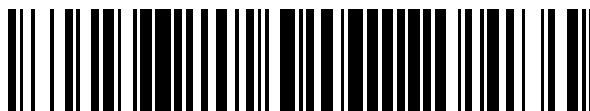


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 127**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)
C08J 5/04	(2006.01)
B29C 70/48	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2012 PCT/US2012/029758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12134878**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2012 E 12763342 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2688931**

54 Título: **Compuestos de poliuretano producidos por un procedimiento de infusión al vacío**

30 Prioridad:
25.03.2011 US 201113071810

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2018

73 Titular/es:
**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:
YOUNES, USAMA, E.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 693 127 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

Compuestos de poliuretano producidos por un procedimiento de infusión al vacío

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un compuesto de poliuretano reforzado con fibras mediante infusión al vacío que comprende un sistema de formación de poliuretano y a los materiales compuestos producidos a partir de este sistema. Las características de procesamiento de este sistema y las propiedades físicas de los compuestos producidos a partir de este sistema de la presente invención son particularmente ventajosas para producir artículos grandes. Los compuestos de la presente invención son particularmente adecuados para aplicaciones tales como palas para turbinas eólicas.

10 Los materiales compuestos reforzados se utilizan para una serie de aplicaciones en las que la resistencia y el peso ligero son propiedades físicas importantes. Los ejemplos de aplicaciones para las que se emplean materiales compuestos reforzados incluyen componentes de automóviles y materiales de construcción.

15 Hasta la fecha, las aplicaciones para las que se han usado materiales compuestos reforzados con fibras se han visto limitadas por la procesabilidad del sistema formador de polímeros y las propiedades del material polimérico utilizado para producir el material compuesto. De manera más específica, la producción de artículos compuestos más grandes requiere un sistema reactivo líquido que tenga una viscosidad suficientemente baja para penetrar completamente en el material de refuerzo y una reactividad lo suficientemente lenta como para que no se fragüe por completo antes de que la forma o molde se haya llenado completamente, pero no tan lenta que un único artículo compuesto moldeado requiera un periodo de tiempo tan extremadamente largo que resulta antieconómico producir un artículo compuesto con ese material.

20 Un procedimiento para aumentar la velocidad con la que se introduce un sistema reactivo en el material de refuerzo es un proceso de moldeo por infusión al vacío. En un procedimiento de moldeo por infusión al vacío, el material de refuerzo se coloca dentro de una cámara de vacío. A continuación se reduce la presión dentro de esta cámara de vacío. El diferencial de presión entre la bolsa en la que se ha reducido la presión y la presión atmosférica sobre la mezcla reactiva que se va a alimentar en la bolsa empuja la mezcla reactiva al interior de la bolsa y dentro del material de refuerzo. Sin embargo, esta técnica no está exenta de problemas. Las áreas localizadas del compuesto producido pueden exhibir propiedades físicas menos que óptimas debido al control deficiente del volumen de fibra, menor volumen de fibra y exceso de resina.

25 Los intentos para resolver los problemas encontrados con el procedimiento de infusión al vacío incluyeron el uso de un molde especialmente diseñado (documento US 2008/0237909), el uso de un dispositivo de infusión de resina con doble cámara de vacío (documento US 2008/0220112), el uso de múltiples puntos de inyección de flujo, la introducción de un material termoplástico en dos etapas separadas (documento US 2010/0062238) y la producción de segmentos más pequeños del artículo deseado con la unión posterior de esos segmentos (documento USS 2007/0183888).

30 Sin embargo, estas técnicas requieren un equipo especialmente diseñado y/o múltiples etapas del procedimiento.

Hasta la fecha, la modificación de la mezcla de reacción formadora de polímero, especialmente una mezcla de reacción formadora de poliuretano no ha sido un enfoque que se haya implementado con éxito en un procedimiento de infusión al vacío para producir artículos compuestos grandes, tales como turbinas eólicas.

35 Sería, por lo tanto, ventajoso desarrollar un sistema formador de poliuretano que tenga una viscosidad suficientemente baja como para poder infundirlo con éxito en un material de refuerzo antes de que se haya completado la reacción de formación de poliuretano y una reactividad que no sea tan lenta como para que la producción del compuesto se vuelva económicamente poco práctica.

Sumario de la invención

40 Es un objeto de la presente invención proporcionar un sistema de formación de poliuretano que pueda infundirse eficazmente en un material de refuerzo mediante un procedimiento de infusión al vacío.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un artículo compuesto producido con el sistema de formación de poliuretano de la presente invención. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un sistema de formación de poliuretano para la producción de una pala de turbina eólica compuesta.

45 También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la infusión al vacío de un material de refuerzo con el sistema de formación de poliuretano de la presente invención.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar compuestos producidos por un procedimiento de infusión al vacío que tenga una resistencia en verde suficiente como para poder desmoldearlos en 6 horas o menos.

Estos y otros objetos que serán evidentes para los expertos en la técnica se logran con el sistema de formación de

poliuretano que tiene una viscosidad a 25 °C de menos de 600 mPas durante al menos 30 minutos, un tiempo de gel de más de 60 minutos y un contenido de agua de menos de 0,06 % en peso que se describe más detalladamente a continuación.

Breve descripción de la figura

- 5 La figura ilustra gráficamente los datos de fatiga por tracción para paneles compuestos producidos a partir del sistema de formación de poliuretano del ejemplo 2, una resina epoxi y una resina de éster de vinilo.

Descripción detallada de la presente invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un compuesto de poliuretano reforzado con fibra mediante infusión al vacío que comprende un sistema de formación de poliuretano que tiene una viscosidad a 25 °C de menos de 600 mPas durante al menos 30 minutos, preferentemente menos de 400 mPas, de la forma más preferente, de 250 a 300 mPas, un tiempo de gel de más de 60 minutos, preferentemente, más de 180 minutos y un contenido de agua de menos de 0,06 % en peso, basado en el peso total del sistema de formación de poliuretano.

El sistema de la presente invención incluye un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato.

- 15 El componente de isocianato del sistema de la presente invención debe tener una viscosidad a 25 °C de 20 a 300 mPa s, preferentemente, de 20 a 300 mPas, más preferentemente, menos de 100 mPas, de la forma más preferente, de 40 a 80 mPas. Este componente de isocianato incluye al menos un diisocianato o poliisocianato.

20 El componente reactivo con isocianato del sistema de la presente invención incluye: (i) uno o más polioles que tienen una viscosidad(es) a 25 °C de 20 a 850 mPas, preferentemente, de 30 a 750 mPas, más preferentemente, de 40 a 700 mPas, de la forma más preferente, de 50 a 650 mPas y un índice de OH de 200 a 800 mg de KOH/g, preferentemente, de 300 a 700 mg de KOH/g, más preferentemente, de 400 a 600, de la forma más preferente, de 350 a 520 mg de KOH/g; (ii) hasta 6 % en peso, basado en el componente reactivo con isocianato total, preferentemente, de hasta 4 % en peso, de la forma más preferente, de hasta 3% en peso, de un aditivo de flujo y (iii) de 2 a 6 % en peso, basado en el componente reactivo con isocianato total, preferentemente, de 2 a 4 % en peso, de la forma más preferente, de 2 a 3 % en peso de un agente de secado, con la suma de los porcentajes en peso para todos los componentes del componente reactivo con isocianato que es igual al 100 % en peso.

25 El componente reactivo con isocianato de la presente invención generalmente tendrá una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferentemente, de 2 a 4, de la forma más preferente, de 2 a 3.

30 Opcionalmente, hasta el 1 % en peso de aditivos que no provocan la formación de espuma también puede incluirse en el sistema de la presente invención, preferentemente, en el componente reactivo con isocianato.

El componente de isocianato y el componente reactivo con isocianato se hacen reaccionar en cantidades tales que el índice de NCO (es decir, la relación del número total de grupos de isocianato reactivos presentes en el número total de grupos reactivos con isocianato que pueden reaccionar con el isocianato en las condiciones empleadas en el procedimiento multiplicado por 100) es de 99 a 110, preferentemente de 100 a 105, de la forma más preferente, 102.

35 Cualquiera de los diisocianatos o poliisocianatos conocidos que tienen una viscosidad no superior a 300 mPas a 25 °C o que, cuando se combinan con otros diisocianatos o poliisocianatos, dará como resultado una viscosidad promedio no superior a 300 mPas a 25 °C puede incluirse en el componente de poliisocianato del sistema de la presente invención. Se prefiere, sin embargo, que solo se incluya un diisocianato o poliisocianato en el componente de isocianato de la presente invención. El difenilmetanodiisocianato (MDI) y el MDI polimérico son particularmente preferidos. Un ejemplo de un poliisocianato particularmente preferido es el que está comercialmente disponible en Bayer MaterialScience LLC con los nombres Mondur CD, Mondur MRS-4 y Mondur MRS-5.

40 Cualquiera de los polioles conocidos que tienen una viscosidad a 25 °C de menos de 850 mPas y un índice de OH de 200 a 800 sería un componente de polirol adecuado del sistema de la presente invención. Los polioles adecuados incluyen poliéter polioles y poliéster polioles. Los polioles preferidos son poliéter polioles que tienen una viscosidad a 25 °C de menos de 850 mPas y un índice de OH de 200 a 800. Ejemplos de los polioles preferidos son los poliéter polioles que están disponibles comercialmente con los nombres Multranol 9168, Multranol 9138, Multranol 4012, Multranol, 4035, Multranol 9158, Multranol 9198, Multranol 9170, Arcol PPG425, Arcol 700 y Arcol LHT 240.

45 Cualquiera de los aditivos de flujo conocidos puede incluirse en el componente reactivo con isocianato del sistema de la presente invención. Los ejemplos de aditivos de flujo preferidos incluyen aquellos que están comercialmente disponibles con los nombres de Byk 1790, Byk 9076, Foamex N, BYK A530, BYK 515, BYK-A 560, BYK C-8000, BYK 054, BYK 067A, BYK 088 y Momentive L1920.

50 Cualquiera de los agentes de secado conocidos puede incluirse en el componente reactivo con isocianato del sistema de la presente invención. Los ejemplos de agentes de secado adecuados incluyen: lo que está disponible comercialmente bajo el nombre de Incozol, isocianato de p-toluenosulfonilo disponible del Grupo OMG, tamices en

polvo e hidruro de calcio.

5 La mezcla de reacción puede contener, opcionalmente, un catalizador para una o más de las reacciones formadoras de polímero de poliisocianatos. El (los) catalizadores, cuando se usa(n), se introducen, preferentemente, en la mezcla de reacción premezclando con el componente reactivo con isocianato. Los expertos en la técnica conocen bien los catalizadores para las reacciones de formación de polímeros de poliisocianatos orgánicos. Los catalizadores preferidos incluyen, aunque no de forma limitativa, aminas terciarias, sales ácidas de amina terciaria, sales de metales orgánicos, compuestos organometálicos unidos covalentemente, y combinaciones de los mismos. Los niveles de los catalizadores preferidos requeridos para alcanzar el perfil de reactividad necesario variarán con la composición de la formulación y se deben optimizar para cada sistema de reacción (formulación). Dicha optimización sería bien entendida por los expertos en la técnica. Los catalizadores tienen, preferentemente, al menos cierto grado de solubilidad en el componente reactivo con isocianato usado, y lo más preferiblemente, son completamente solubles en ese componente a los niveles de uso requeridos.

15 La formulación de la invención puede contener otros aditivos opcionales, si se desea. Entre los ejemplos de aditivos opcionales adicionales se incluyen cargas particuladas o de fibras cortas, agentes internos de desmoldeo, retardantes de fuego, supresores de humo, colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos, antioxidantes, estabilizantes de UV, cantidades menores de diluyentes inertes reductores de la viscosidad, combinaciones de estos y cualquier otro aditivo conocido de la técnica. En algunas realizaciones de la presente invención, los aditivos o partes de los mismos se pueden proporcionar a las fibras, tal como recubriendo las fibras con el aditivo.

20 Otros aditivos opcionales incluyen eliminadores de humedad, tales como tamices moleculares; desespumantes, tales como polidimetilsiloxanos; agentes de acoplamiento, tales como trialcóxidos silanos mono-oxirano u organo-amina; y combinaciones de estos. Los retardantes de la llama a veces son deseables como aditivos en compuestos. Entre los ejemplos de los tipos de retardantes de la llama preferidos se incluyen, aunque sin limitaciones, fosfatos de triarilo; fosfatos de trialquilo, especialmente aquellos que llevan halógenos; melamina (como carga); resinas de melamina (en cantidades menores); parafinas halogenadas y combinaciones de las mismas.

25 La presente invención también se refiere a materiales compuestos reforzados producidos con el sistema de la presente invención. Estos materiales compuestos reforzados se producen infundiendo el sistema de la presente invención en un material de refuerzo y posteriormente curando el material reforzado infundido.

30 Los materiales de refuerzo adecuados para la producción de tales compuestos incluyen: cualquier material o materiales fibrosos que puedan proporcionar fibras largas capaces de ser al menos parcialmente humedecidas por la formulación de poliuretano durante la impregnación. El material de refuerzo fibroso puede ser hebras simples, hebras trenzadas, estructuras de esteras tejidas o no tejidas y combinaciones de las mismas. Se pueden usar esteras o velos hechos de fibras largas, en estructuras de una o varias capas. Se conocen materiales fibrosos adecuados. Los ejemplos de materiales fibrosos adecuados incluyen: fibras de vidrio, esteras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras naturales, fibras de aramida, fibras de nylon, fibras de basalto y combinaciones de los mismos. Particularmente preferidos en la presente invención son fibras de vidrio largas. Las fibras de refuerzo pueden pretratarse opcionalmente con agentes de encolado o promotores de la adhesión conocidos por los expertos en la técnica.

40 El porcentaje en peso del refuerzo de fibra larga en los materiales compuestos de la presente invención puede variar considerablemente, dependiendo del tipo de fibra utilizada y de la aplicación de uso final destinada a los artículos compuestos. Las cargas de refuerzo pueden ser de 30 a 80 % en peso de vidrio, preferentemente de 40 a 75 % en peso del compuesto final, más preferentemente de 50 a 72 % en peso, y, lo más preferentemente, de 55 a 70 % en peso, basado en el peso del compuesto final. El refuerzo de fibra larga puede estar presente en los materiales compuestos de la presente invención en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores citados.

45 Los compuestos de la presente invención se caracterizan por resistencias a la tracción por fatiga (determinadas de acuerdo con ASTM E647-05) que son al menos el doble de las resistencias a la tracción por fatiga de los materiales compuestos epoxidados reforzados. Los materiales compuestos de la presente invención también tienen valores de tenacidad a la fractura interlaminar (determinados de acuerdo con ASTM D5528) que es al menos el doble de la tenacidad interlaminar de un material compuesto epoxidado reforzado con fibra. Estas características hacen que los materiales compuestos de la presente invención sean particularmente útiles para aplicaciones tales como palas de turbinas eólicas.

Los materiales compuestos de la presente invención se preparan, preferentemente, mediante un procedimiento de infusión al vacío. Los procedimientos de infusión al vacío son conocidos por los expertos en la técnica.

55 De manera más específica, en la producción de un material compuesto con el sistema de la presente invención mediante infusión al vacío, los componentes reactivos con isocianato e isocianato se desgasifican y se combinan para formar la mezcla de reacción. El material de refuerzo se coloca en una cámara de vacío (típicamente, una o más bolsas). A continuación se reduce la presión dentro de esta cámara de vacío. La diferencia de presión entre la cámara de vacío en la que se ha reducido la presión y la presión atmosférica sobre la mezcla de reacción empuja la

mezcla de reacción hacia la cámara de vacío y dentro del material de refuerzo. La mezcla de reacción se cura y el compuesto así formado se retira de la cámara de vacío.

Se puede encontrar una descripción más detallada de un procedimiento de infusión al vacío en las solicitudes de patente de Estados Unidos publicadas 2008/0220112 y 2008/0237909.

- 5 Habiendo descrito de este modo la invención, los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustrativos de la misma. Todas las partes y porcentajes notificados en estos Ejemplos son partes en peso o porcentajes en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos

Los materiales utilizados en los ejemplos que siguen fueron:

POLIOL A: Un poliéter polioliol que tiene una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 315 mPas, una funcionalidad de 3 y un índice de OH de aproximadamente 350 mg de KOH/g que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Multranol 9170.

POLIOL B: Un diol a base de óxido de polipropileno que tiene una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 73 mPas y un índice de OH de aproximadamente 263 mg de KOH/g que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Arcol PPG 425.

POLIOL C: Un poliéter polioliol que tiene una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 650 mPas, una funcionalidad de 3 y un índice de OH de aproximadamente 370 mg de KOH/g que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Multranol 4012.

POLYOL D: Un diol basado en óxido de polipropileno que tiene una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 55 mPas y un índice de OH de aproximadamente 515 mg de KOH/g que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Multranol 9198.

POLIOL E: Un poliéter polioliol que tiene una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 450 mPas, una funcionalidad de 3 y un índice de OH de aproximadamente 470 mg de KOH/g que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Multranol 9158.

AGENTE SECADO A: DE Incozol 2 que está disponible comercialmente en Incozel Inc.

AGENTE SECADO B: DE Ceolita en polvo que está disponible comercialmente con el nombre Baylith.

AGENTE SECADO C: DE Isocianato de P-toluenosulfonilo que está disponible comercialmente del grupo OMG.

CATALIZADOR A: Catalizador de amina de acción retardada que está disponible comercialmente en Momentive con el nombre Nixax A577.

CATALIZADOR B: Catalizador de amina de acción retardada que está disponible comercialmente en Momentive con el nombre Nixax A575.

ADITIVO DE FLUJO A: Material libre de silicona comercialmente disponible en BYK con la designación BYK-A 560.

ADITIVO DE FLUJO B: Material libre de silicona comercialmente disponible en BYK con la designación BYK-A 1790.

ISOCIANATO A: MDI polimérico que tiene una viscosidad a 25 °C de 40 mPas que está disponible comercialmente de Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Mondur CD.

ISOCIANATO B: MDI polimérico que tiene una viscosidad a 25 °C de 40 mPas que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Mondur MRS-4.

ISOCIANATO C: MDI polimérico que tiene una viscosidad a 25 °C de 40 mPas que está disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Mondur MRS-5.

- 10 Procedimiento general utilizado para producir paneles para analizar en los Ejemplos

Se produjeron paneles que medían 24 pulgadas (61 cm) por 24 pulgadas (61 cm) a partir de los materiales enumerados anteriormente en la combinación o combinaciones indicadas en la siguiente Tabla y una estera de fibra de vidrio mediante un procedimiento de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (RTM). Los paneles se

hicieron mediante infusión perimetral que extraía el vacío del centro. Después de limpiar completamente la superficie de vidrio de una mesa, se aplicó cinta de sellado al borde completo del vidrio de la superficie para la bolsa exterior, mientras que el borde interno de la cinta perfilaba las esteras de fibra de vidrio que se usaban. Se aplicó un agente de desmoldeo en el área interior de la cinta dos veces con un exceso de agente de desmoldeo frotado entre los bordes de la cinta. Después de pulir el agente de desmoldeo sobre la mesa y de secar al aire, la estera de fibra de vidrio se colocó dentro del borde.

Después de calentar el tubo de polietileno cortado en espiral para eliminar el enrollado no deseado, se conectó una soldadura en T en un extremo del tubo. A continuación, el tubo se colocó alrededor de todo el perímetro de la estera de fibra de vidrio con trozos pequeños de media pulgada de la misma cinta de sellado para hacer un borde y, finalmente, conectar el tubo al otro extremo de la soldadura en T. Una hoja de polietileno, utilizada como una película extraíble, se cortó para que encajara dentro del borde del tubo extraíble de resina con un corte cuadrado de media pulgada (1,27 cm) en el centro de la hoja. Se cortó un pequeño rectángulo de tela transpirable y se colocó debajo del conector de resina en el centro de la estera de fibra de vidrio. El trozo de tela cubría el cuadrado y alcanzó algunas pulgadas, de modo que cuando el conector de resina estaba un poco descentrado, cualquier resina que llegue al centro no se moverá demasiado rápido y provocará burbujas en la pieza que se está produciendo.

A continuación, se cortó la primera bolsa de vacío. Se colocó cinta de sellado en el borde del conector de resina y alrededor de la base de la junta en T. La bolsa de vacío se colocó sobre toda la estera con una pulgada o dos de exceso en todos los lados del primer borde de la cinta de sellado. Se hizo un agujero para que la junta en T pasara y se cortó un círculo para que el conector de resina también pudiera pasar. La bolsa de vacío estaba pegada al lado de la cinta de sellado usando pliegues donde era necesario para mantener la bolsa lo más plana y libre de arrugas posible sobre la pieza.

Después de que la bolsa interior esté completamente sellada, la bolsa de vacío exterior se cortó del rollo. Se repitió el mismo procedimiento para abrir un orificio para la junta en T y cortar un orificio para el conector de resina en la bolsa de vacío exterior después de colocar la bolsa de vacío sobre todo el panel. La cinta de sellado se colocó de nuevo sobre los bordes de la junta en T y el conector de resina. La bolsa de vacío se pegó a ambas piezas y de nuevo comenzó a sellarse una al lado de la otra utilizando pliegues donde fuera necesario dejando un lado abierto donde se insertaría el tubo de vacío de la bolsa exterior.

La tela transpirable y la cinta sensible a la presión se colocaron en el extremo del tubo de vacío y, a continuación, con la cinta de sellado se envolvió alrededor del área que tocaría el borde de la cinta de sellado (alrededor de cuatro (10,2 cm) a cinco pulgadas (12,7 cm) dentro del panel).

Después colocada la línea de vacío exterior en su lugar, se pudo sellar el último lado. El tubo de polietileno previamente calentado se cortó luego al tamaño apropiado para que el tubo saliera del conector de resina central conectado a otra junta en T utilizada para conectar la línea de vacío principal al otro tubo exterior para la bolsa secundaria.

A continuación se cortó otro tubo y se usó para conectar la junta en T de infusión al bote de resina vacío. Esa línea se sujetó para sellar todo el panel. A continuación se activó el vacío y se dejó que todo el aire saliera de la pieza. El vacío se extrajo al tiempo que se eliminaban tantas arrugas como sea posible. Cuando ya no se oían fugas, se usó un detector de fugas de vacío para detectar microfugas alrededor de todo el panel. Después de localizar y eliminar todas las fugas, la pieza estaba lista para su infusión.

Las cantidades de polioli e isocianato indicadas en la Tabla 1 se midieron y mezclaron durante de 30 segundos a un minuto. A continuación, se colocó el tubo de resina a través de un orificio en la tapa del bote de resina y el bote de resina se atornilló a la tapa mientras el tubo todavía estaba sujeto. Una vez que el bote de resina estuvo en su lugar y debajo del panel descansando sobre un balde o un taburete, se soltó la brida de fijación. La línea estaba completamente abierta. El bote de resina debe colocarse debajo de la superficie de infusión para controlar la presión de flujo de la resina para ayudar a controlar la velocidad de flujo de la resina. La pieza comenzó a llenarse desde el perímetro. Se rastreó el progreso del flujo y se registró el tiempo durante la infusión. Después de que la pieza se había llenado completamente o ya no se movía, se soltó la línea de vacío primaria en el centro (generalmente después de una hora a dos horas, dependiendo de la complejidad de la fibra de vidrio). A continuación, se sujetó la línea de resina y, finalmente, se sujetó la línea directamente desde el vacío para cerrar todo el sistema.

El tubo que conducía al vacío se cortó por debajo de la parte sujeta y el extremo se tapó con cinta de sellado. Después, se realizó una hendidura en este tubo por debajo de la brida de sujeción de la línea de resina para permitir que la resina drene del tubo. Después, se cortó el tubo por encima de esa hendidura y se tapó con cinta de sellado para evitar que la pieza se filtre. La pieza se infundió de este modo y se pudo dejar curar a temperatura ambiente o poner en un horno para aumentar el tiempo de curado.

55

TABLA 1

Ejemplo	1	2	3
POLIOL (ES)	A (750 g) y B (250 g)	C (800 g) y D (200 g)	E (800 g) y D (200 g)
AGENTE DE SECADO	A (10 g)	B (30 g)	C (2 g)
CATALIZADOR	A (0,3 g)	B (0,6 g)	A (0,4 g)
ADITIVO DE FLUJO	A (20 g)	A (30 g)	B (20 g)
POLIISOCIANATO	A (840 g)	B (950 g)	C (1140 g)

5 Los compuestos se produjeron utilizando 6 paneles de VectorPly E-BX-2400, 800 g/m, +/- 45 DE Tejido biax E-glass con la composición formadora de poliuretano del Ejemplo 2 y con resinas epoxi y éster de vinilo disponibles comercialmente para comparación. La resina epoxi utilizada fue EpiKote 135i mezclada con Hexion EpiCure 1366 curativo que está disponible comercialmente en Hexion. La resina de éster de vinilo utilizada fue DION® IMPACT 9102-75 que está disponible comercialmente en Reichhold. A continuación se compararon las características de resistencia de estos paneles. Esta comparación se ilustra gráficamente en la figura.

10 Resulta fácilmente evidente a partir de la figura que la fatiga a la tracción del material compuesto producido de acuerdo con la presente invención era superior a la de los paneles producidos con las resinas de epoxi o éster de vinilo conocidas.

15 Las pruebas de tenacidad a la fractura interlaminar G1C se realizaron de acuerdo con ASTM D5528 en los paneles compuestos de VectorPly E-BX-2400, 800 g/m, +/- 45 DE Tejido biax E-glass con la composición formadora de poliuretano del Ejemplo 2 y con resinas epoxi y éster de vinilo disponibles comercialmente para comparación. La resina epoxi utilizada fue EpiKote 135i mezclada con Hexion EpiCure 1366 curativo que está disponible comercialmente en Hexion. La resina de éster de vinilo utilizada fue la que se vendió con el nombre DION® IMPACT 9102-75 que está disponible comercialmente en Reichhold. Los resultados de estas pruebas de tenacidad se presentan en la Tabla 2. Es evidente a partir de los resultados presentados en la Tabla 2 que el sistema de poliuretano de la presente invención era al menos el doble de resistente que los paneles hechos con resinas epoxi y vinílicas.

TABLA 2

ASTM D5528	Epoxi	Vinilo	Resina del Ejemplo 2
Determinación de G1C estable (J/m ²)	1918	1377	3798
Desviación estándar	507	212	728

25 Una característica clave de las composiciones de la presente invención es la capacidad del sistema formador de poliuretano para permanecer líquido a baja viscosidad durante períodos de tiempo largos (es decir, al menos 30 minutos, preferentemente, al menos 40 minutos, de la forma más preferente, al menos 50 minutos) a temperatura ambiente para permitir la infusión de piezas grandes.

En la TABLA 3 se compara el aumento de la viscosidad a lo largo del tiempo de un sistema típico de formación de poliuretano comercialmente disponible (Baydur RTM 902 que está disponible comercialmente de BMS LLC) con el sistema de formación de poliuretano de la presente invención del Ejemplo 2.

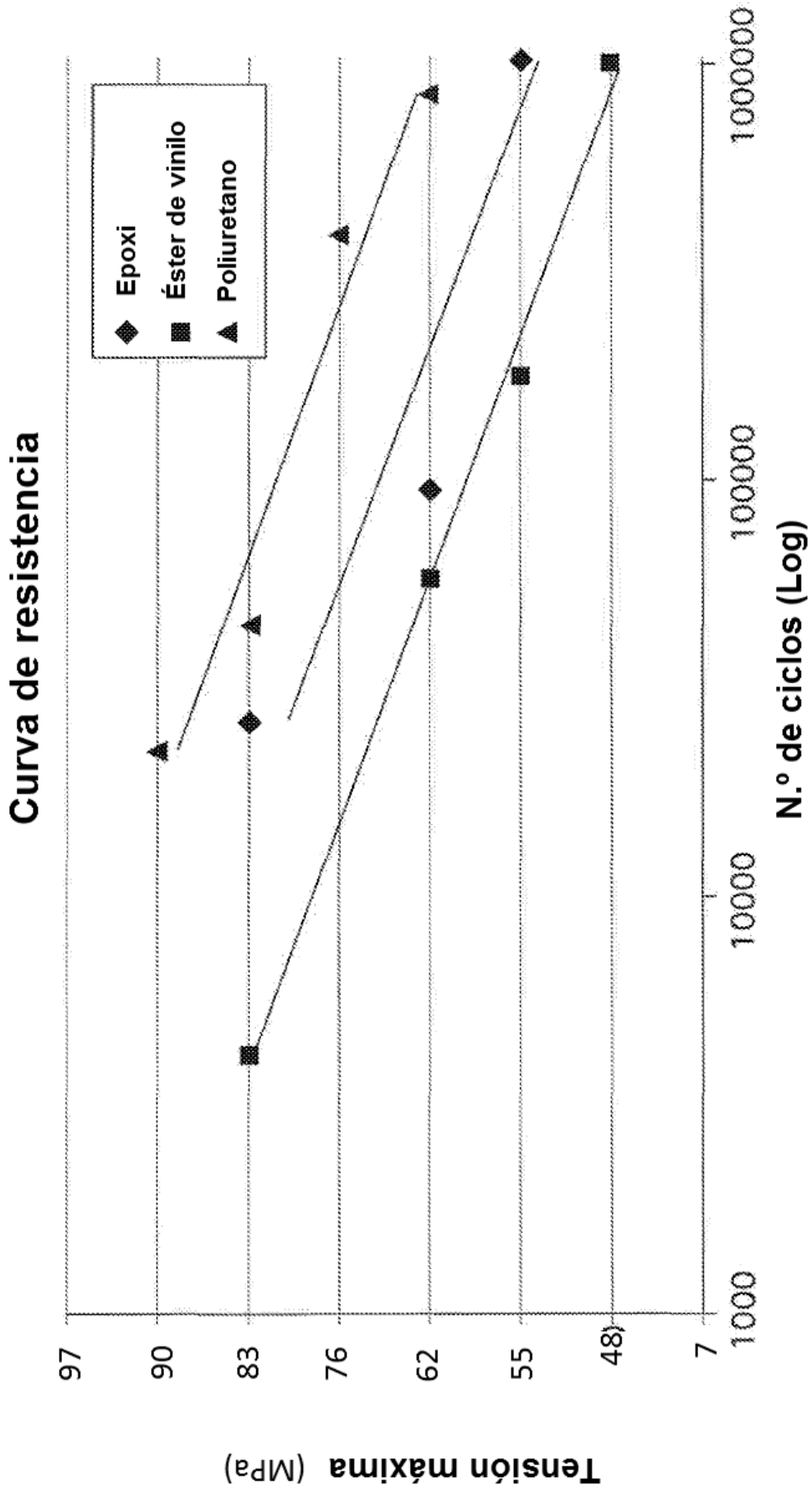
30

TABLA 3

Tiempo (min)/Viscosidad	Baydur RTM 902	Invencción
0	600 mPas	250 mPas
30	1000 mPas	300 mPas
40	3000 mPas	360 mPas

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un compuesto de poliuretano reforzado con fibras de un sistema de formación de poliuretano que tiene una viscosidad a 25 °C de menos de 600 mPas durante al menos 30 minutos, un tiempo de gel a temperatura ambiente superior a 60 minutos y un contenido de agua de menos de 0,06 % en peso, en base al peso total del sistema, y que comprende:
- 5 a) un componente de isocianato que tiene una viscosidad a 25 °C de 20 a 300 mPas, que comprende un diisocianato o un poliisocianato
- y
- b) un componente reactivo con isocianato que comprende:
- 10 (i) uno o más polioles que tienen una viscosidad a 25 °C de 20 a 850 mPas, y un índice OH de 200 a 600, (ii) hasta 6 % en peso, basado en el componente reactivo con isocianato total, de un aditivo de flujo, y (iii) de 2 a 6 % en peso, basado en el componente reactivo con isocianato total, de un agente de secado,
- siendo la suma de los porcentajes en peso para todos los componentes del componente reactivo con isocianato igual al 100 % en peso,
- 15 y
- c) opcionalmente, hasta 1 % en peso de aditivos que no producen espuma
- en el que los componentes a) y b) se hacen reaccionar en cantidades tales que el índice NCO es de 99 a 110 para formar un poliuretano que tiene suficiente resistencia en verde para ser desmoldeado a temperatura ambiente en no más de 6 horas, por infusión al vacío, que comprende:
- 20 1) desgasificar cada uno de los componentes a) y b),
2) combinar los componentes desgasificados a) y b) para obtener una mezcla de reacción formadora de poliuretano,
3) aplicar presión de vacío a un material de refuerzo de fibra seca de una manera tal que el material de refuerzo de fibra se infunde con la mezcla de reacción de formación de poliuretano.
- 25 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema de formación de poliuretano tiene una viscosidad a 25 °C de menos de 400 mPas, preferentemente de 250 a 300 mPas.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que b) (i) comprende al menos un poliéter poliol, preferentemente dos o más poliéter polioles.
- 30 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en el que el componente de isocianato tiene una viscosidad a 25 °C de menos de 100 mPas.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente de isocianato comprende diisocianato de difenilmetano (MDI) o MDI polimérico.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 5, en el que b) (i) tiene una viscosidad a 25 °C de 600 a 700 mPas.
- 35 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, en el que b) (i) incluye un poliol que tiene una viscosidad a 25 °C de 50 a 75 mPas.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 7, en el que el componente reactivo con isocianato b) tiene una funcionalidad promedio de 2 a 3.
- 40 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 8, en el que los componentes a) y b) se hacen reaccionar en cantidades tales que el índice NCO es aproximadamente 102.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de refuerzo de fibra comprende: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida y/o fibras basálticas.
11. Un compuesto de poliuretano reforzado con fibra producido por el procedimiento de la reivindicación 1.
- 45 12. El compuesto de poliuretano reforzado con fibra de la reivindicación 11, que tiene la forma de una pala de turbina eólica.



FIGURA