

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 748**

51 Int. Cl.:

**B29C 70/48** (2006.01)

**B29C 70/54** (2006.01)

**B29C 48/285** (2009.01)

**B29B 13/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2016** **PCT/US2016/067011**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17106550**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016** **E 16822587 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3390023**

54 Título: **Proceso de infusión de resina para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra**

30 Prioridad:

**16.12.2015 US 201562267947 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.06.2020**

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)**  
**504 Carnegie Center**  
**Princeton, NJ 08540, US**

72 Inventor/es:

**MEEGAN, JONATHAN, EDWARD;**  
**SMITH, MICHAEL, ALEXANDER;**  
**ROGERS, SCOTT, ALFRED y**  
**ROSE, JEFFREY, JON**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 767 748 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

Proceso de infusión de resina para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra

La presente divulgación se refiere a la fabricación de estructuras de material compuesto reforzado con fibra por un proceso de infusión de resina tal como el moldeo por transferencia de resina (RTM).

### 5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **FIG. 1** ilustra esquemáticamente un proceso de RTM conocido en el que una cantidad a granel de una resina curable se mantiene a temperatura ambiente o por encima de ambiente.

La **FIG. 2** ilustra esquemáticamente una realización de un sistema de infusión de resina que incorpora un enfoque de fusión a demanda para suministrar resina.

10 La **FIG. 3** ilustra esquemáticamente otra realización de un sistema de infusión de resina que incorpora un enfoque de fusión a demanda para suministrar resina.

La **FIG. 4** muestra una funda de deslizamiento reutilizable para almacenar resina congelada como materia prima, según una realización.

La **FIG. 5** ilustra un método de una fase de limpieza posterior usando un pistón consumible.

### 15 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se pueden fabricar partes tridimensionales de material compuesto reforzado con fibra usando diferentes métodos, uno de los cuales es el moldeo en líquido. El moldeo por transferencia de resina (RTM) y VARTM son ejemplos de procesos de fabricación que implican inyectar una resina líquida en una preforma fibrosa. Durante el proceso RTM, la preforma se coloca en una cavidad de molde encerrada, y la resina se inyecta en la cavidad a presión. El molde con la preforma se pone frecuentemente a vacío tal que el vacío retire todo el aire atrapado en la preforma y acelere el proceso de RTM. Una vez la resina líquida llena la cavidad del molde, se cura la resina, dando como resultado la formación de una parte de material compuesto. El VARTM es similar al RTM, excepto que normalmente se usa una herramienta de una sola pared con embolsado al vacío, y el vacío tira de la resina líquida en la preforma. La preforma fibrosa es un ensamblaje de fibras de refuerzo secas, normalmente en forma de capas de tela que se almacenan en una disposición de apilamiento. Estas técnicas son muy aptas para la fabricación de partes de formas muy complejas, en muchos casos a velocidades de producción razonables.

El documento de patente US 2012/018918 describe una herramienta, una disposición y un método de fabricación de un componente. La fabricación del componente se logra por una transferencia de resina de una cámara de almacenamiento mediante una línea de transferencia en una cámara de trabajo. Antes de la transferencia de la resina, que tiene lugar, por ejemplo, por una carga de aire comprimido de la cámara de almacenamiento, la cámara de almacenamiento se llena con una cantidad de resina ajustada al tamaño del componente. Además, se inserta un producto semiacabado, que consiste en fibras de refuerzo cortadas a medida, en la cámara de trabajo que se ajusta a la forma del componente a producir. La cámara de almacenamiento, la línea de transferencia y la cámara de trabajo se configuran en una cubierta del molde de una pieza de la herramienta.

35 Se han usado ampliamente resinas termoestables, particularmente las resinas epoxi, como resinas de matriz para dichas partes de material compuesto reforzado con fibra debido a sus características deseables, tales como resistencia térmica y química, adhesión y resistencia a la abrasión. Para el procesamiento de RTM, la disolución del agente de curado en la fase de resina facilita una simple metodología de proceso de "calentamiento, inyección/impregnación y curado" con el entendimiento y la solución de compromiso, debido a la mezcla íntima de la resina y el agente de curado, de que la composición de resina muestra un elemento de auto-reactividad incluso a temperatura ambiente. Debido a esta reactividad, la resina se almacena preferentemente en condiciones de temperatura fría (por ejemplo, inferior a -18 °C) antes de la infusión de la resina para prevenir la reacción. Sin embargo, el calentamiento de la resina fría a condiciones ambiente provoca que se vuelva extremadamente adhesiva y difícil de manipular. La materia prima resina puede estar en forma de virutas o pellas, pero las virutas/pellas se pueden mantener unidas a temperatura ambiente y llega a ser difícil alimentarlas en una bomba, y por tanto, las virutas/pellas de resina se pueden pegar, o arrastrar a lo largo de las superficies de la tolva o sinfín de alimentación. Por tanto, la forma en la que las resinas termoestables se manipulan para el procesamiento de RTM es una consideración importante y ha demostrado ser un factor limitante.

50 Cuando la formulación de resina basada en epoxi que contiene agente de curado de amina se almacena en un recipiente (particularmente un recipiente calentado), el tiempo de almacenamiento seguro disminuye a medida que aumenta la temperatura de almacenamiento debido a la reacción química entre la resina y el agente de curado. Además, como la temperatura de almacenamiento aumenta la cinética, también aumenta la generación de calor de dichas reacciones. Dicha tendencia es problemática en procesos de producción ya que determina la máxima cantidad de tiempo o temperatura de almacenamiento que la resina puede tener en puntos específicos en el ciclo de proceso; esto limita a su vez la cantidad y el rendimiento de un proceso que utiliza la resina. Si la interacción de las

funcionalidades epoxi y amina se pudiera reducir hasta el punto en el proceso de producción que requiere el sistema de resinas completamente formulado, entonces se podría aumentar espectacularmente el factor de seguridad asociado al almacenamiento de la resina.

Un método que es regularmente usado en RTM para vencer el problema de la estabilidad de las resinas durante el almacenamiento de formulaciones de RTM es proporcionar un sistema de resinas de dos partes, donde el componente de epoxi y el agente de curado se almacenan en tanques separados hasta el momento en el que se requiere que se mezclen juntos. Se ha mostrado que este método elimina la reactividad hasta que los componentes se mezclen juntos. Sin embargo, este enfoque introduce frecuentemente dificultades referentes a la certeza de la relación entre la resina y el agente de curado en un momento dado en el proceso y la exhaustividad del propio proceso de mezcla. Como resultado, la evaluación y el calibrado del producto recombinado se basa frecuentemente únicamente en una medición del balance de masas o de flujo antes de iniciar el proceso.

La **FIG. 1** ilustra un proceso de RTM conocido en el que una cantidad a granel de resina que contiene agente de curado se mantiene a temperatura ambiente, o por encima de ambiente. La resina a granel se almacena en un recipiente 11 para facilitar el bombeo por un dispositivo de tipo dosificador 12 en una unidad de intercambio de calor/desgasificadora 13. Cualquier componente soluble de la resina, por ejemplo agente de curado, que estuviera inicialmente en forma de partículas se disuelve en la unidad 13. Entonces, la resina calentada se transfiere a un molde o herramienta de RTM, que contiene la preforma fibrosa. Durante la parada o una condición inesperada, la resina se puede desviar para pasar a través de un intercambiador de calor 14 para enfriarse. Este proceso conocido resalta el problema asociado a almacenar y manipular la cantidad a granel de la resina reactiva tratada anteriormente.

Se desvela un método de infusión de resina alternativo que incorpora un enfoque de fusión a demanda (MOD) para suministrar resina. Particularmente, este método evita almacenar resina reactiva en cantidad a granel a temperatura ambiente o por encima de ambiente. Como tal, la sección A de la **FIG. 1** se puede sustituir con una disposición más eficaz. En general, el método de infusión de resina con enfoque de MOD incluye:

- (a) proporcionar una composición de resina curable en forma de un bloque de resina congelada como materia prima, en donde el bloque de resina congelada proporciona una cantidad de composición de resina suficiente para infundir completamente una preforma fibrosa;
- (b) acoplar el bloque de resina congelada a un puerto de entrada de una prensa extrusora calentada;
- (c) fundir progresivamente el bloque de resina congelada en el puerto de entrada y alimentar simultáneamente la resina fundida a través de la prensa extrusora para producir una resina líquida que tiene una viscosidad adecuada para la infusión de resina;
- (d) alimentar continuamente la resina líquida de la prensa extrusora a un molde, que contiene la preforma fibrosa; y
- (e) introducir la resina líquida en la preforma fibrosa.

El término "congelada", como se usa en el presente documento, se refiere a la condición de estar enfriada a una temperatura por debajo del punto de congelación de la composición de resina. El término "curable", como se usa en el presente documento, significa que la composición es capaz de ser sometida a condiciones, por ejemplo calentamiento, que convertirán la composición en un estado endurecido o termoestable.

La **FIG. 2** ilustra un sistema para llevar a cabo el método de infusión de resina MOD según una realización. En esta realización, un bloque de resina congelada 20, por ejemplo en la forma de un tronco cilíndrico, está contenido en una cubierta reutilizable o "funda de deslizamiento" 21, que está conectada a un puerto de entrada de una prensa extrusora 22. Para estabilizar y mantener la posición de la funda de deslizamiento 21 de la resina con respecto a la prensa extrusora 22, se proporciona una pared de guiado 23. La funda de deslizamiento 21 está configurada para acomodar la forma y el tamaño del bloque de resina congelada 20. Por ejemplo, la funda de deslizamiento 21 puede tener una forma tubular para acomodar un tronco cilíndrico de resina congelada. La prensa extrusora 22 incluye al menos un husillo giratorio (o sinfín) 24 alojado coaxialmente dentro de un cilindro calentado de forma cilíndrica 25. Se puede usar una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo para el fin previsto en el presente documento. El cilindro 25 de la prensa extrusora se divide en varias zonas de calentamiento, por ejemplo, 3 a 6 zonas, e incluye una abertura de salida 26. En una realización, las zonas de calentamiento de la prensa extrusora se establecen para generar un gradiente de temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 300 °C. Es particularmente ventajoso que la prensa extrusora posea múltiples zonas de calentamiento de temperatura controlable separadas para generar un gradiente de temperatura. Se proporciona un pistón móvil 27 para conducir la resina congelada en la prensa extrusora.

La **FIG. 3** muestra una configuración a modo de ejemplo, en la que se usa una prensa extrusora comercialmente disponible de Thermo Electron Corporation, la prensa extrusora de doble husillo 30 PRISM TSE 24 TC con múltiples zonas de calentamiento, para llevar a cabo el método de fusión a demanda desvelado en el presente documento. En este caso, se proporciona un tubo guía 31 por separado como estructura de interfase para acoplar la funda de

deslizamiento 32 que contiene la resina congelada 33 a la entrada de la prensa extrusora. Se proporciona un pistón móvil 34 para conducir la resina congelada en la prensa extrusora.

En cualquiera de las configuraciones mostradas en la FIG. 2 y la FIG. 3, el bloque de resina congelada se funde progresivamente en su extremo más bajo ya que está siendo introducido a la fuerza en contacto con el husillo de la prensa extrusora, que entonces transporta la resina a lo largo de las zonas de calentamiento del cilindro calentado. El pistón móvil, que se impulsa mecánicamente o se conecta a un actuador hidráulico, aplica la presión necesaria sobre el extremo superior del bloque de resina congelada para desplazar la resina congelada verticalmente desde la funda de deslizamiento a medida que se funde la resina congelada. Preferentemente, el pistón es impulsado para aplicar una presión constante al bloque de resina. El (Los) husillo(s) de la prensa extrusora gira(n) dentro del cilindro calentado e impulsan el material de resina fundido a través de las múltiples zonas de calentamiento dentro del cilindro. Para cuando la resina fundida llega a la abertura de salida del cilindro, se ha acumulado una presión considerable tal que la resina fundida puede ser introducida a la fuerza a través de la abertura de salida. La resina que sale de la abertura de salida del cilindro de la prensa extrusora está en forma líquida y se alimenta continuamente mediante una línea de alimentación hasta un molde de infusión de resina, que contiene la preforma fibrosa a inyectar/infundir. Como tal, la resina que sale de la abertura de salida de la prensa extrusora tiene una viscosidad que es adecuada para la inyección de resina por RTM. En una realización preferida, la resina líquida que sale de la prensa extrusora tiene una viscosidad inferior a 5 Poise a una temperatura en el intervalo de 80 °C y 130 °C.

El molde que contiene la preforma de fibra es una herramienta convencional para los procesos de infusión de resina líquida, particularmente RTM y VARTM. Dicho molde normalmente está equipado con uno o más puertos de inyección y mecanismos de vacío para inyectar la resina en una condición presurizada. El molde para la infusión de resina líquida puede ser un molde cerrado de dos componentes, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.891.176, o un molde de una sola pared sellado con bolsa de vacío, por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. N° 4.942.013, 4.902.215, 6.257.858 y 8.652.371.

Se pueden variar varias condiciones durante el proceso de extrusión para llegar a las propiedades de resina deseadas para la inyección de resina. Dichas condiciones incluyen, a modo de ejemplo, composición de resina, velocidad de alimentación, temperatura de operación, RPM del husillo en la prensa extrusora, tiempo de residencia, longitud de la zona de calentamiento y par de fuerzas y/o presión de la prensa extrusora. Los expertos en la técnica conocen métodos para la optimización de dichas condiciones. Es preferible seleccionar un intervalo de temperaturas de operación que minimice la degradación o el avance del nivel de curado en la composición de resina durante el proceso de extrusión. En algunas realizaciones, el intervalo de temperaturas de operación durante el proceso de extrusión puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 300 °C, como se ha determinado por la configuración para zonas de calentamiento de la prensa extrusora.

La FIG. 4 ilustra una realización de una cubierta reutilizable o funda de deslizamiento para contener y almacenar un bloque congelado de resina antes del método de fusión a demanda desvelado en el presente documento. La cubierta de resina tiene una carcasa de extremos abiertos 40, que puede ser de forma cilíndrica, una tapa superior (o cubierta) 41 y una tapa inferior (o base) 42 que son extraíbles de la carcasa 40. En uso, la funda de deslizamiento 40 (sin las tapas 41, 42) junto con la resina congelada en su interior se insertan ambas en la pared de guiado 23 mostrada en la FIG. 2 o tubo de guiado 31 mostrado en la FIG. 3. La tapa superior 41 se puede configurar para estar empotrada dentro de la carcasa para definir la superficie de contacto para el pistón a situar. La tapa inferior 42 puede contener pernos de retención 42a que integran cavidades complementarias en la carcasa 40. Por tanto, la carcasa 40 se puede proveer de un tope de pistón 40a en el extremo más bajo para prevenir que el pistón colisione con el (los) husillo(s) de la prensa extrusora cuando toda la resina se ha conducido en la prensa extrusora. La carcasa 40 de la funda de deslizamiento está hecha de un material de baja fricción, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), que permite que se deslice fácilmente dentro y fuera de un receptáculo (por ejemplo, la pared de guiado 23 mostrada en la FIG. 1), y que tiene baja adhesión al bloque de resina congelada. Además, la funda de deslizamiento se dimensiona tal que exista cantidad suficiente de resina para inyectar completamente una preforma particular en una carga de inyección. La funda de deslizamiento protege a los operarios del proceso de manipular innecesariamente la resina, minimizando así la contaminación.

Además, también se reconoció que la limpieza del equipo tras una operación de infusión presentaría dificultad debido a o el periodo de inactividad requerido para enfriar y limpiar la prensa extrusora, o el riesgo de limpiar la prensa extrusora en una condición 'caliente'. Para resolver este problema, otra realización para la configuración de la funda de deslizamiento y del pistón se proporciona y muestra en la FIG. 5. En la FIG. 5, se usa un pistón consumible 50 compuesto de un material de purga consumible para conducir el bloque de resina congelada en la prensa extrusora. El material de purga es un material extruible termofusible no reactivo y se puede accionar en la prensa extrusora como parte de un procedimiento de limpieza posterior para limpiar el cilindro de la prensa extrusora. Un polímero extruible termofusible es uno que es suficientemente rígido a temperatura ambiente (20 °C-25 °C) y presión normal (1 atm), pero es capaz de deformación o formación de un estado semilíquido (que tiene una viscosidad y rigidez intermedia entre la de un sólido y un líquido) a temperaturas elevadas. Un ejemplo de dicho material de purga es el polipropileno o un material químicamente no reactivo similar. El pistón consumible 50 está configurado para desplazar completamente la cantidad calibrada de resina A contenida en la funda de deslizamiento 51 con una tapa inferior 52 en el otro extremo tal que el pistón consumible llene completamente el espacio que se ocupó por el

bloque de resina cuando todo el bloque de resina se ha fundido y alimentado en la prensa extrusora. La cantidad calibrada de resina A es la cantidad requerida para infundir completamente e impregnar una preforma fibrosa. El pistón consumible 50 también está provisto de una pluralidad de orejetas rompibles o tapones 50a que funcionan deteniendo el pistón que se mueve además a través de la funda de deslizamiento cuando la bloque de resina se ha desplazado completamente. Después de completarse el proceso de infusión de resina, se rompen las orejetas rompibles 50a y se tiran. Y el pistón consumible 50 se conduce en la prensa extrusora en operación por el mismo pistón no consumible mecánicamente impulsado o hidráulicamente accionado, descrito anteriormente en referencia a las FIGS. 2 y 3, y el material de purga se extruye a través de la abertura de salida del cilindro. El pistón consumible 50 tiene una punta que sobresale (afilada o roma) 50b, por ejemplo, una punta cónica, que puede hacer el contacto inicial con el husillo de giro de la prensa extrusora. La limpieza es entonces una cuestión de retirar los residuos resolidificados del material de purga después de que se haya enfriado la prensa extrusora. De esta forma, se puede reducir significativamente el riesgo de curado de la resina termoestable en el cilindro de la prensa extrusora.

La estabilidad de las formulaciones de resina termoestable que contienen agentes de curado reactivos en función del tiempo a la temperatura de almacenamiento es un factor en la determinación de un conjunto de condiciones de procesamiento seguras para su uso. Dicha forma para definir las condiciones de procesamiento seguras es derivar el tiempo adiabático hasta la máxima velocidad (TMR) de los experimentos de calorimetría de velocidad acelerada (ARC). El TMR define el límite al que la composición se puede mantener a una temperatura dada antes de que se llegue a la aparición de cinética de auto-aceleración. Se cree que el enfoque de MOD desvelado en el presente documento prolonga el TMR de la resina hasta un valor eficazmente infinito para el almacenamiento y retiene la capacidad de proceso de la resina en su estado ambiente, o por encima de ambiente, dando así como resultado riesgo de exotermia casi cero durante la fase de almacenamiento de la resina del procesamiento. Por tanto, procesamiento continuo significa volumen de resina mínimo mantenido a una temperatura por encima de la ambiente durante el proceso de calentamiento, por tanto, se puede minimizar el riesgo de exotermia durante el procesamiento con respecto al proceso de resina a granel convencional. Si no ocurre una exotermia durante la extrusión, se podría barrer el cilindro y se puede reanudar el procesamiento.

#### Preforma fibrosa

La preforma fibrosa en el método de infusión de resina desvelado en el presente documento se configura para recibir resina líquida mediante la infusión o inyección de resina, es decir, es permeable a la resina líquida. La preforma consiste en un ensamblaje de fibras de refuerzo secas, que pueden estar en forma de fibras o estopas continuas, unidireccionalmente alineadas (o "unidireccionales"), tela tejida, velo o estera no tejido, tela multiaxial (por ejemplo, tela no ondulada o NCF), o combinación de las mismas. Las estopas continuas están constituidas por múltiples filamentos de fibra, por ejemplo, 3000-24.000 filamentos. El ensamblaje puede componer capas de fibras de refuerzo secas almacenadas en una disposición de apilamiento.

Las fibras de refuerzo se pueden preparar de materiales seleccionados de, pero no se limitan a, vidrio (incluyendo eléctrico o vidrio E), carbono (incluyendo grafito), aramida, poliamida, polietileno de alto módulo (PE), poliéster, poli-p-fenilen-benzoxazol (PBO), boro, cuarzo, basalto, cerámica, y combinaciones de los mismos. Para la fabricación de materiales compuestos de alta resistencia, por ejemplo, materiales para aplicaciones aeroespaciales y automotrices, las fibras de carbono son fibras de refuerzo particularmente adecuadas.

#### Composición de resina

La composición de resina curable para la infusión de resina o método de RTM desvelado en el presente documento contiene una o más resinas termoestables y al menos un agente de curado. Además, la composición de resina curable es térmicamente curable. La composición de resina se formula de forma que la viscosidad sea inferior a 5 Poise a una temperatura inferior a 180 °C, más específicamente, en el intervalo de aproximadamente 80 °C y aproximadamente 130 °C. La composición de resina también puede contener partículas de tenacidad de tamaños de partículas submicrométricos, sin embargo, a menos que las partículas sean muy pequeñas, las partículas serían eficazmente filtradas por las fibras en la preforma, dando como resultado la distribución irregular de las partículas, y en algunos casos, el completo bloqueo del molde de la inyección de resina adicional. Así, cuando están presentes, las partículas de tenacidad tienen un tamaño de partículas de 800 nm o menos, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 800 nm, o desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 200 nm.

Las resinas termoestables se pueden seleccionar de: epoxis, bismaleimida, benzoxazina, éster de cianato, éster vinílico, poliisocianuratos, bismaleimida, éster de cianato, resinas fenólicas, y cualquier combinación de las mismas. Son particularmente adecuadas las resinas epoxi multifuncionales que tienen funcionalidad epoxi superior a uno. Las resinas epoxi multifuncionales incluyen compuestos de poliepóxido que tienen más de un grupo epóxido por molécula disponible para la reacción con los agentes de curado de amina. En general, las resinas multifuncionales pueden ser moléculas saturadas, insaturadas, cíclicas o acíclicas, alifáticas, alicíclicas, aromáticas o heterocíclicas con funcionalidad epoxi. Las resinas epoxi multifuncionales incluyen las basadas en: novolacas epoxi de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenolaldehído; glicidil éteres de dioles dialifáticos; diglicidil éter; diglicidil éter de dietilenglicol; resinas epoxi aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas;

resinas bromadas; glicidil aminas aromáticas; glicidil imidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxi fluoradas.

Los ejemplos de epóxidos adecuados incluyen poliglicidil éteres, que se preparan haciendo reaccionar epiclorohidrina o epibromohidrina con un polifenol en presencia de álcali. Por tanto, los polifenoles adecuados son, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bisfenol S, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, fluoreno 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bisfenol Z (4,4'-ciclohexilidenebisfenol) y 1,5-hidroxi-naftaleno. También son adecuados los poliglicidil éteres de polialcoholes, aminofenoles o diaminas aromáticas.

Los ejemplos adicionales incluyen: poliglicidil éteres de fenoles polivalentes, por ejemplo pirocatecol; resorcinol, hidroquinona; 4,4'-dihidroxidifenilmetano; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano; 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano; 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano; 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano; 4,4'-dihidroxidifenilsulfona; o tris(4-hidroxifenil)metano; poliglicidil éteres de los productos de cloración y bromación de los difenoles anteriormente mencionados; poliglicidil éteres de novolacas (es decir, productos de reacción de fenoles monohidroxilados o polihidroxilados con aldehídos, formaldehído en particular, en presencia de catalizador ácido).

Los ejemplos adicionales de resinas epoxi incluyen diglicidil éteres de novolacas fenólicas modificadas con dieno, los productos de reacción de ácidos carboxílicos cicloalifáticos polifuncionales con epiclorohidrina, epóxidos cicloalifáticos, epoxi éteres cicloalifáticos y epoxi ésteres cicloalifáticos, y similares.

Las resinas epoxi multifuncionales adecuadas pueden incluir epoxis di-funcionales, tri-funcionales y tetra-funcionales, en cualquier combinación. Los ejemplos de resinas epoxi di-funcionales incluyen diglicidil éteres de bisfenol A (por ejemplo, Epon™ 828 (resina epoxi líquida), DER 331, DER 661 (resina epoxi sólida) de Dow Chemical Co., EJ-190 de Dyne Chemical Co., Tactix 123 de Huntsman Advanced Materials), diglicidil éteres de bisfenol F (DGEF) (por ejemplo, PY306 de Huntsman Advanced Materials, Epikote™ 158 (de Momentive)). Los ejemplos de resinas epoxi tri-funcionales incluyen triglicidil éter de aminofenol, por ejemplo Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 suministrados por Huntsman Advanced Materials. Los ejemplos de resinas epoxi tetra-funcionales incluyen tetraglicidil éter de metilendianilina (por ejemplo, Araldite® MY 9655 de Huntsman Advanced Materials), tetraglicidildiaminodifenilmetano (por ejemplo, Araldite® MY 721, MY 720, MY 725, MY 9663, MY 9634, MY 9655 suministrados por Huntsman Advanced Materials).

Los agentes de curado adecuados incluyen agente(s) de curado de amina. Dichos agentes de curado incluyen compuestos que tienen un peso molecular de hasta 500 por grupo amino, por ejemplo una amina aromática o un derivado de guanidina. Es particularmente adecuada una amina aromática que tiene al menos dos grupos amino por molécula. Los ejemplos incluyen diaminodifenilsulfonas, por ejemplo, donde los grupos amino están en las posiciones meta o en las para con respecto al grupo sulfona. Los ejemplos particulares de agentes de curado de amina adecuados para su uso en la presente divulgación son 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); 4,4'-metilenodianilina (MDA); bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno; bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno; 4,4'-metilenbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA); 4,4'-metilenbis-(3-cloro,2,6-dietil)-anilina (MCDEA); 4,4'-metilenbis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA); 3,5-dietiltolueno-2,4/2,6-diamina (D-ETDA 80; Lonza); 4,4'-metilenbis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea; 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo Diuron™); dicianodiamida (por ejemplo, Amicure™ CG 1200 de Pacific Anchor Chemical); y 9,9-bis(aminofenil)fluorenos tales como 9,9-bis(3-cloro-4-aminofenil)fluoreno (CAF), 9,9-bis(3-metil-4-aminofenil)fluoreno (OTBAF) y 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno. Preferentemente, los agentes de curado se seleccionan de MCDEA, MDEA, MDA, 3,3'-DDS y 4,4-DDS, y preferentemente de MCDEA, MDEA y MDA.

En algunas realizaciones, la composición de resina curable contiene una combinación de resinas epoxi multifuncionales y un agente de curado de amina, en donde las resinas epoxi y el agente de curado de amina están presentes en cantidades suficientes para proporcionar una relación molar de grupos amina presentes en el agente de curado: grupos epoxi presentes en el componente epoxi de desde aproximadamente 0,5:1,0 hasta aproximadamente 1,0:0,5, preferentemente desde aproximadamente 0,75:1 hasta aproximadamente 1:0,75, preferentemente desde aproximadamente 0,9:1,0 hasta aproximadamente 1,0:0,9, en algunas realizaciones, la relación es aproximadamente 1:1.

La(s) resina(s) termoestable(s) y el (los) agente(s) de curado constituyen la masa de la composición curable, y el resto de la composición curable puede incluir un componente de tenacidad, que pueden ser partículas submicrométricas o un polímero termoplástico soluble.

Las partículas de tenacidad adecuadas pueden ser partículas de núcleo-envoltura, que tienen un tamaño de partículas de 800 nm o menos, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 200 nm, preferentemente, aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 nm. Las partículas de núcleo-envoltura comprenden una porción de núcleo interno y una porción de envoltura externa que recubre sustancialmente la porción de núcleo interno. La porción de núcleo es preferentemente un material polimérico que tiene una propiedad elastomérica o de caucho, es decir, una temperatura de transición vítrea relativamente baja (particularmente con respecto al material de la porción de envoltura externa) y preferentemente inferior a aproximadamente 0 °C, por ejemplo inferior a aproximadamente -30 °C. La porción de envoltura externa es

- preferentemente un material polimérico vítreo, es decir, un polímero termoplástico o termoestable reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente (20 °C), preferentemente superior a aproximadamente 50 °C. Una partícula de núcleo-envoltura preferida contiene un material de núcleo de copolímero de polibutadieno-estireno, y una envoltura externa que es un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo, opcionalmente funcionalizado. Los ejemplos de partículas de núcleo-envoltura comercialmente disponibles son los disponibles de Kaneka Corp. con las marcas registradas Kane Ace MX, tales como MX660 y MX411.
- 5 También son adecuados como agente de tenacidad las partículas inorgánicas seleccionadas de partículas de sales metálicas (por ejemplo, carbonato cálcico) y óxidos metálicos, tales como SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 10 Las partículas se pueden denominar nanopartículas. En algunas realizaciones, las partículas inorgánicas tienen un tamaño de partículas en el intervalo de desde aproximadamente 2,0 nm hasta aproximadamente 50 nm.
- Cuando están presentes, las partículas de tenacidad están presentes en una cantidad no superior a 5,0 % en peso (porcentaje en peso) basado en el peso total de la composición.
- El tamaño de partículas tratado en el presente documento se puede determinar por una técnica de dispersión dinámica de luz, por ejemplo, usando un Malvern Zetasizer 2000.
- 15 La composición curable puede incluir, como agente de tenacidad, una pequeña cantidad (inferior a 7 % en peso, preferentemente, no superior a 5 % en peso) de un polímero termoplástico soluble que se disuelve en la composición a una temperatura elevada. Los polímeros termoplásticos adecuados incluyen polímeros de poliarilsulfona, por ejemplo, poliétersulfona (PES).

## REIVINDICACIONES

1. Un método de infusión de resina que comprende:

(a) proporcionar una composición de resina curable en forma de un bloque de resina congelada (20);

5 (b) acoplar el bloque de resina congelada (20) a un puerto de entrada de una prensa extrusora calentada (22), que comprende al menos un husillo giratorio (24) alojado dentro de un cilindro calentado (25);

(c) fundir progresivamente el bloque de resina congelada (20) en el puerto de entrada y alimentar simultáneamente la resina fundida a través del cilindro calentado (25) para producir una resina líquida que tiene una viscosidad adecuada para la infusión de resina;

10 (d) alimentar continuamente la resina líquida que sale de la prensa extrusora a un molde, que contiene una preforma fibrosa; y

(e) introducir la resina líquida en la preforma fibrosa,

en donde el bloque de resina congelada (20) proporciona una cantidad de composición de resina suficiente para infundir toda la preforma fibrosa.

15 2. El método de la reivindicación 1, en donde el bloque de resina congelada (20) se almacena en una cubierta reutilizable (21) antes de la etapa (a), comprendiendo dicha cubierta una pared tubular, una tapa superior (41) y una tapa inferior (42), y

en donde las tapas superior e inferior (41, 42) se retiran de la pared tubular antes de acoplar el bloque de resina congelada (20) al puerto de entrada de la prensa extrusora calentada (22).

20 3. El método de la reivindicación 2, en donde la pared tubular de la cubierta reutilizable (21) está hecha de un material de baja fricción que permite al bloque de resina congelada (20) deslizarse a través, preferentemente, el material de baja fricción es politetrafluoroetileno.

25 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, en (b), el bloque de resina congelada (20) se pone dentro de un receptáculo (23), que está mecánicamente conectado al puerto de entrada de la prensa extrusora (22) de forma que un extremo del bloque de resina congelada (20) esté en el puerto de entrada de la prensa extrusora (22), y se aplica presión al extremo opuesto del bloque de resina congelada (20) para desplazar la resina congelada (20) desde el receptáculo (23) a medida que se funde.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el bloque de resina congelada (20) tiene una forma cilíndrica, y el receptáculo (23) tiene una pared tubular o cilíndrica que aloja la forma cilíndrica del bloque de resina congelada (20).

30 6. El método de la reivindicación 4 o 5, en donde se aplica presión al extremo opuesto del bloque de resina congelada (20) por un pistón (27) que es mecánicamente o hidráulicamente impulsado.

7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la prensa extrusora (22) comprende además múltiples zonas de calentamiento a lo largo de una longitud del cilindro (25).

35 8. El método de la reivindicación 7, en donde las zonas de calentamiento de la prensa extrusora (22) están configuradas para generar un gradiente de temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 300 °C.

9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina líquida que sale de la prensa extrusora (22) tiene una viscosidad inferior a 5 Poise a una temperatura en el intervalo de 80 °C y 130 °C.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de resina curable en (a) comprende una o más resinas termoestables y un agente de curado.

40 11. El método de la reivindicación 10, en donde la composición de resina curable en (a) comprende una o más resinas epoxi y un agente de curado de amina.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la preforma fibrosa comprende varias capas de fibras de refuerzo que se almacenan en una disposición de apilamiento.

45 13. El método de la reivindicación 4 o 5, en donde se aplica presión al extremo opuesto del bloque de resina congelada (20) por un pistón consumible (50), que desplaza la resina congelada (20) desde el receptáculo a medida que se funde la resina congelada (20),

en donde el pistón consumible (50) está hecho de un polímero extruible no reactivo que se puede extruir a lo largo del cilindro de la prensa extrusora (22) y se dimensiona para llenar el espacio ocupado por la resina congelada (20) cuando se ha desplazado toda la resina congelada (20).

14. El método de la reivindicación 13, en donde el pistón consumible (50) está formado de un polímero extruible que es sustancialmente rígido a temperatura ambiente (20 °C-25 °C) y presión (1 atm), pero es capaz de deformación o formación de un estado semilíquido cuando se calienta, preferentemente, el pistón consumible (50) está formado de polipropileno.

- 5 15. Un método de fabricación de una estructura de material compuesto, que comprende el método de infusión de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para formar una preforma infundida con resina, seguido por:

curado de la preforma infundida con resina para formar una estructura de material compuesto endurecida.

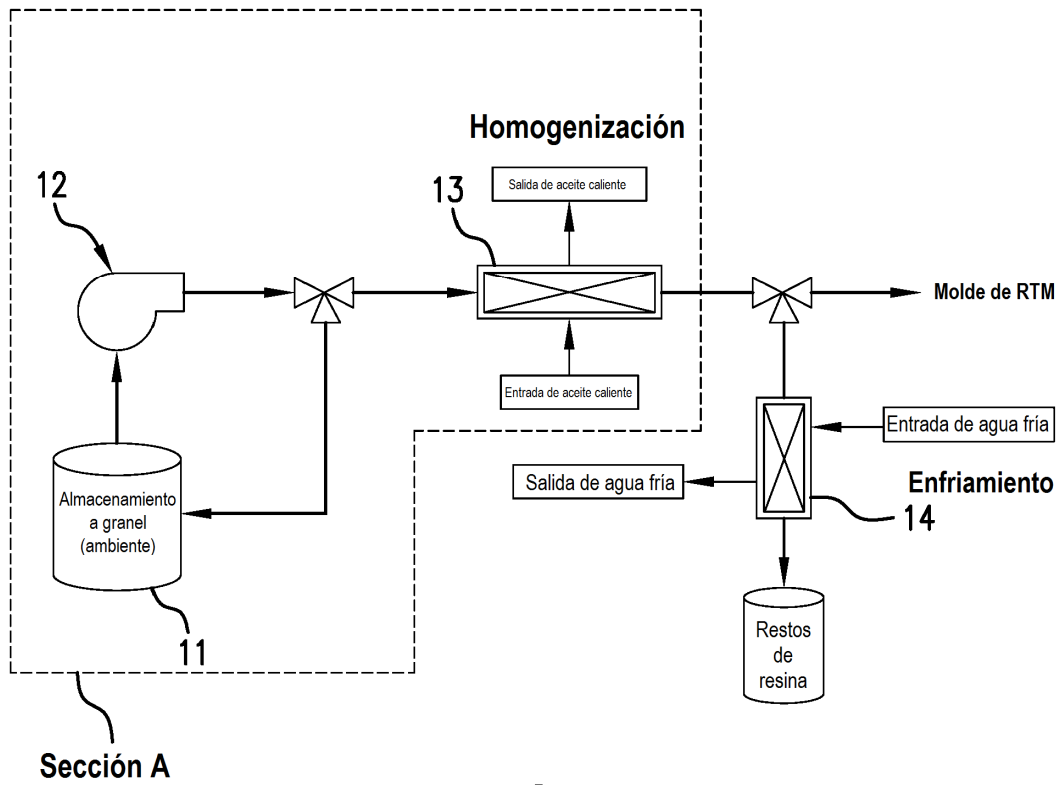
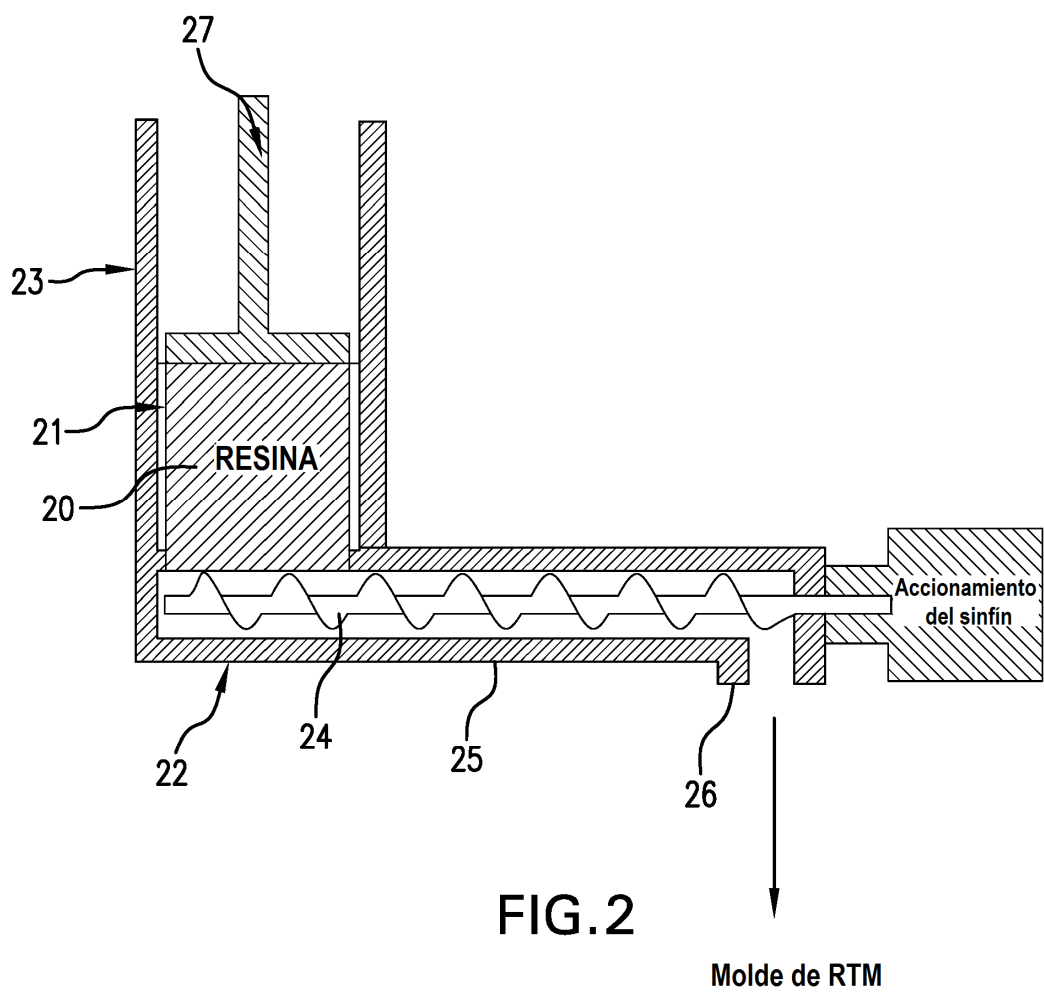
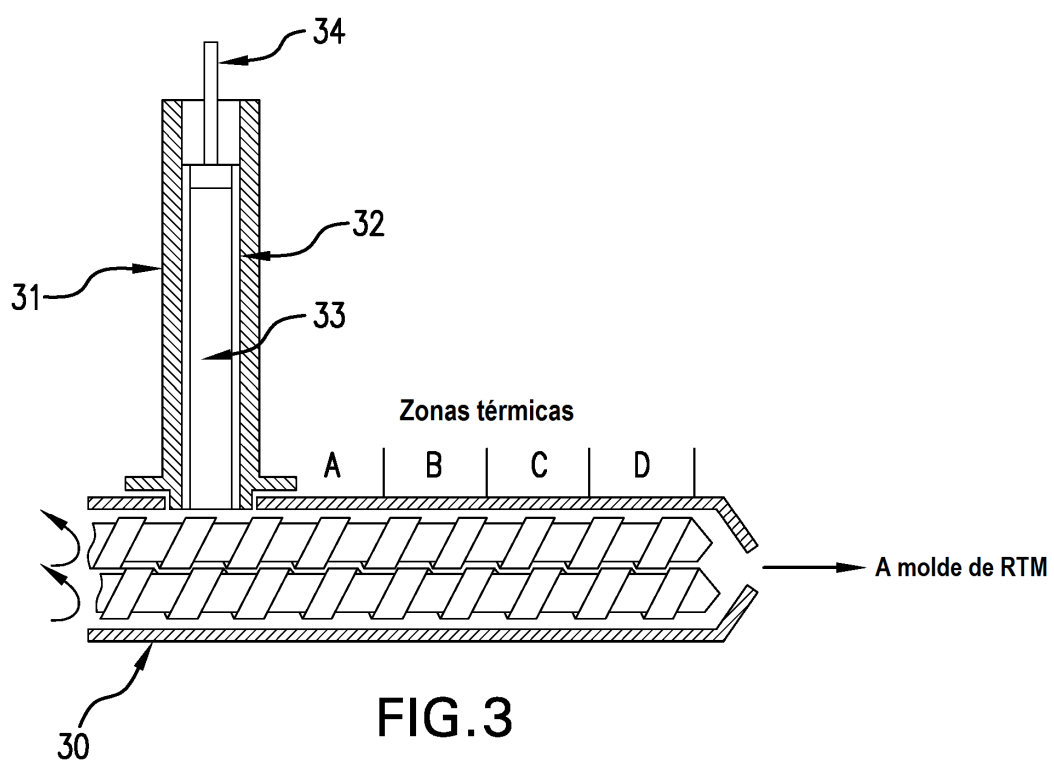


FIG. 1





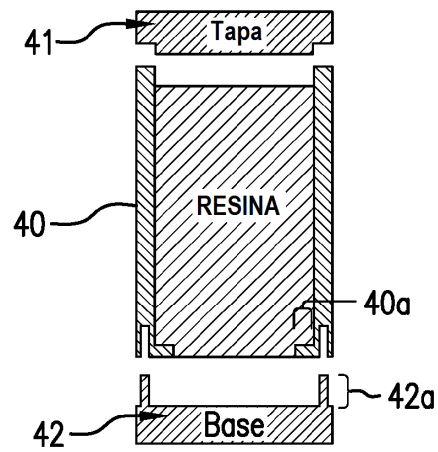


FIG. 4

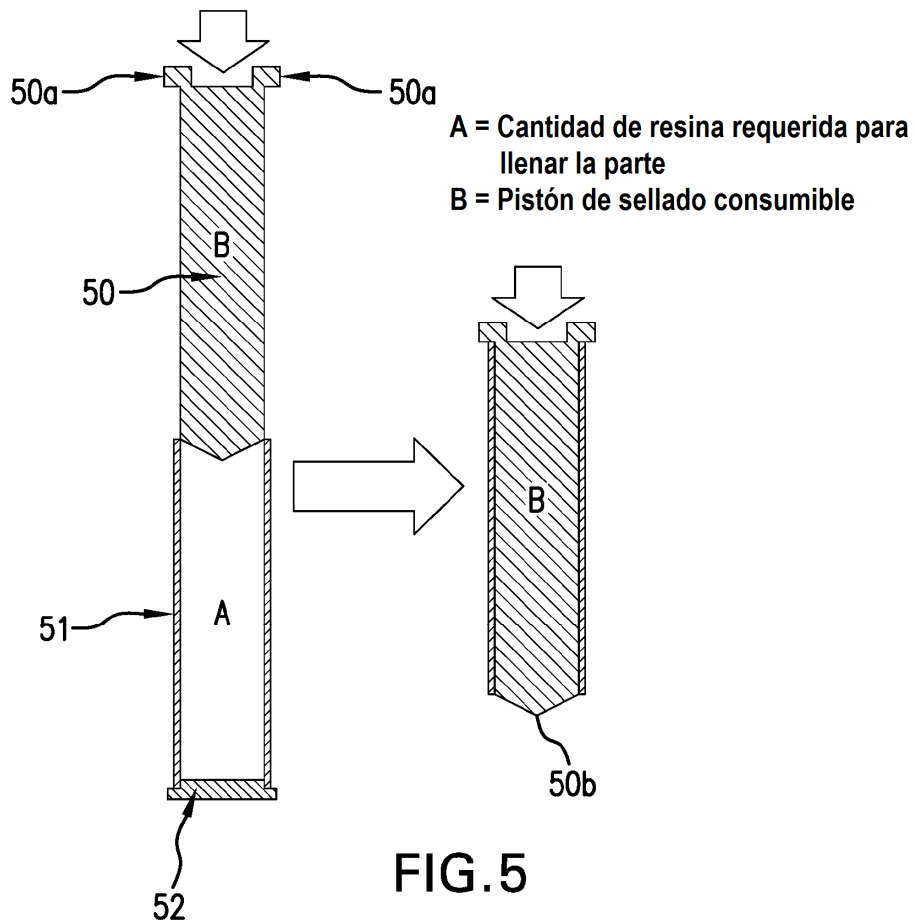


FIG. 5