



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 488**

51 Int. Cl.:
B29C 70/54 (2006.01)
B29C 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03257722 .3**
86 Fecha de presentación : **09.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1428650**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

54 Título: **Mejoras en o referentes a la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras.**

30 Prioridad: **13.12.2002 GB 0229094**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Hexcel Composites Limited**
Duxford
Cambridge CB2 4QD, GB

72 Inventor/es: **Hadley, Philip C.**

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 271 488 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mejoras en o referentes a la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras.

Campo y antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a mejoras en o referentes a la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras.

Los materiales compuestos reforzados con fibras se utilizan mucho para formar estructuras y componentes para ser empleados en una amplia variedad de industrias, incluyendo, por ejemplo, la industria aeroespacial, de transporte, electrónica, en la construcción y el ocio.

Una propuesta común para preparar tales estructuras o componentes, en especial estructuras o componentes grandes tales como cascos de barcos, paletas de turbinas eólicas u otros componentes aeronáuticos, implica la colocación de un conjunto de refuerzo fibroso en un molde, seguida de impregnación o infusión del conjunto en una mezcla de una o más resinas líquidas junto con uno o más agentes endurecedores. Una vez terminada la impregnación o infusión de la mezcla de resina líquida/agente endurecedor en el conjunto, la resina líquida se endurece para generar la estructura o componente moldeado final, habitualmente por calentamiento del conjunto.

Existen varias técnicas diferentes para infundir o impregnar una mezcla de resina/agente endurecedor en el conjunto de refuerzo fibroso. Las técnicas convencionales implican restregar o dosificar la mezcla de resina/agente endurecedor sobre el refuerzo fibroso. Aunque la aplicación de tales técnicas es simple y resulta relativamente económica, la calidad del producto resultante puede variar y las propiedades mecánicas de la estructura o del componente final pueden no ser suficientes.

Más recientemente se han desarrollado tecnologías de infusión de resina líquida, conocidas en la técnica por acrónimos tales como RTM, VaRTM, SCRIMP, RIFT, etc. Todas estas tecnologías se basan en el concepto básico de inyectar o infundir la resina en el conjunto de refuerzo fibroso, en un molde cerrado en caso de un proceso RTM, o en una bolsa de vacío moldeada en caso de un proceso VaRT o SCRIMP. Estos procesos tienen bastantes más ventajas que las técnicas convencionales debido a la mayor higiene y seguridad con que se pueden llevar a cabo estos procesos básicamente cerrados, gracias a las propiedades mecánicas ventajosas del componente o la estructura compuesta final y a los favorables costes de fabricación.

Cuando se preparan componentes reforzados con fibras mediante un proceso de infusión de resina líquida, se observa que la cantidad de resina líquida infundida en el conjunto de refuerzo fibroso tiende a disminuir en ciertas zonas del conjunto durante la infusión y el endurecimiento. Esto es especialmente habitual cuando se emplea un proceso de infusión de resina al vacío para preparar componentes grandes tales como paletas de turbinas eólicas o el casco de un barco, por ejemplo, y/o cuando la resina líquida que se infunde en el conjunto de refuerzo fibroso tiene una viscosidad especialmente baja (viscosidades bajas reportan beneficios concretos en la velocidad de infusión, por ejemplo). El hecho de que se produzca esta depleción de la resina puede resultar particularmente desfavorable ya que la estructura o el componente final que se

forma después del endurecimiento de la resina líquida no presenta la distribución a través de la estructura de la resina originalmente pretendida. Como consecuencia, se pueden ver perjudicadas las propiedades mecánicas y el funcionamiento de la estructura o del componente así obtenido, en concreto en aquellas zonas donde se ha producido una depleción de la resina. A menudo esta depleción de la resina se puede visualizar porque aparecen parches blancos en la superficie de los componentes reforzados con fibra de vidrio. Esto puede ocurrir durante la infusión o verse sólo claramente después del endurecimiento.

Por ejemplo, en el caso de los procesos VaRTM, las zonas del conjunto en concreto en las que se ha observado una tendencia a la depleción de la resina incluyen aquellas cercanas al tubo de aspiración que conecta la bomba de vacío con el molde, donde tiende a producirse la depleción de la resina como consecuencia de la fuerza de aspiración que genera la bomba de vacío, y aquellas zonas en contacto con las secciones verticales inclinadas del molde, donde la depleción de la resina puede deberse también al efecto de la gravedad. Es bastante probable que la depleción de la resina en estas zonas se produzca una vez que todos los intersticios que hay entre las fibras del refuerzo fibroso se hayan saturado completamente de la resina líquida infundida. Además, la presión base que aplica la bolsa de vacío sobre el conjunto es normalmente inferior a 1 bar (100 kPa), lo que en si mismo no es suficiente para evitar que la resina líquida se salga de las secciones verticales inclinadas de la composición debido a la fuerza de la gravedad.

Si la resina es epoxídica, el problema se agrava aún más cuando el conjunto se calienta con el fin de endurecer la resina, ya que puede disminuir sustancialmente la viscosidad de las resinas epoxídicas durante el ciclo de endurecimiento. Aunque esto es normal en otros sistemas de infusión de resina, es menos probable que las resinas epoxídicas líquidas puedan contrarrestar esta disminución de viscosidad mediante una solidificación rápida y un mecanismo de endurecimiento. Esta reducción de la viscosidad descontrolada temporal, en concreto cuando va acompañada del hecho de que a menudo es necesario mantener la aspiración con vacío en el conjunto una vez terminada la infusión de resina y también durante el ciclo de endurecimiento, hace que aumente la tendencia a que se produzca una depleción de la resina, en concreto en aquellas zonas susceptibles a ello.

Una propuesta para resolver este problema consiste en utilizar un sistema de endurecimiento muy rápido; el tiempo de gelificación para sistemas de infusión de una resina epoxídica formulada se puede reducir a únicamente unos pocos minutos o, en algunos casos, incluso a menos. Sin embargo, esto puede afectar seriamente a la viscosidad de la composición durante el proceso de infusión y a la seguridad de la operación, ya que tal alta reactividad a menudo viene acompañada de un gran desprendimiento de calor exotérmico.

Breve descripción de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso y una composición para preparar una estructura o un componente compuesto reforzado con fibras mediante un proceso de infusión de resina en el que se disminuya sustancialmente o se elimine por completo la depleción de la resina en zonas proclives a que ésta se produzca.

Pfund ("Resin infusion in the US marine in-

dustry”, Reinforced Plastics (1994), Vol. 38, No. 12, páginas 32-34) describe un proceso de infusión (VARTM-PLP) - proceso de laminación por moldeo progresivo de transferencia de resina ayudado por vacío según los preámbulos de las reivindicaciones 1 y 18 respectivamente en el que se emplea el fotoendurecimiento para un material laminar infundido con la resina. La sección endurecida del material laminar puede parar o comenzar en cualquier punto mediante el enmascarado secuencial del material laminar a medida que se infunde.

Según un primer aspecto de la presente invención, como se define en la reivindicación 1, se proporciona un conjunto de refuerzo fibroso impregnado de una mezcla de una resina líquida y un agente endurecedor, donde dicho conjunto de refuerzo fibroso comprende también medios de inmovilización dispuestos en uno o más puntos en y/o dentro del refuerzo fibroso, estando configurados dichos medios de inmovilización para procurar la inmovilización localizada de la resina líquida cerca de los medios de inmovilización.

Preferentemente, los medios de inmovilización consisten en medios fisicoquímicos que permitan aumentar la viscosidad de la resina líquida. Los medios de inmovilización fisicoquímicos pueden comprender la adición de un aditivo con propiedades de mejora de la viscosidad intrínseca, tal como un espesante o un agente tixotrópico, o, como alternativa, pueden comprender la adición de un agente acelerante que reaccione con la mezcla de resina líquida/agente endurecedor para formar un gel. El aumento de viscosidad impartido a la resina líquida puede aprovecharse tanto para inmovilizar una zona de la resina líquida dentro del conjunto o como para crear una barrera a fin de evitar, o al menos impedir, que circule resina líquida desde una zona específica del conjunto.

En la reivindicación 12 se define un medio de inmovilización fisicoquímico preferente.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de preparación de una estructura compuesta o de un componente reforzado con fibras como se define en la reivindicación 18.

El problema de la depleción de la resina que se observa después de preparar una estructura compuesta o un componente reforzado con fibras mediante un proceso de infusión de resina se puede resolver con la presente invención, colocando de manera selectiva los medios de inmovilización en aquellas zonas del conjunto en las que se puede producir la depleción de la resina (es decir, secciones verticales inclinadas del molde o, por ejemplo en un proceso VaRTM, en las zonas que rodean al tubo de vacío), permitiendo así la formación de una estructura o componente final endurecido con una distribución de resina a través de la estructura sustancialmente uniforme. Se puede apreciar que la inmovilización localizada de la resina líquida en las proximidades de los medios de inmovilización evita, o al menos reduce sustancialmente, la tendencia que tiene la resina a salirse de estas zonas, ya sea debido a la fuerza de la gravedad o a cualquier otra fuerza motriz.

Además de ofrecer una solución al problema de la depleción de resina, también pueden existir casos en los que se puede emplear la inmovilización localizada controlable de la resina para obtener otros efectos deseados, por ejemplo cerrar o bloquear una conexión de tubos entre la bomba de vacío y el conjunto del molde en un proceso VaRTM o SCRIMP.

Este efecto puede ser conveniente para facilitar la infusión controlada de la resina al conjunto de moldeo y se puede conseguir colocando los medios de inmovilización cerca la abertura del tubo de aspiración a vacío de manera que una vez que la resina llega a los medios de inmovilización y se imparte la inmovilización localizada de la resina infundida, dicho tubo de aspiración llega a cerrarse o bloquearse adecuadamente. Este efecto puede aprovecharse para cerrar secuencialmente varios tubos de aspiración diferentes a medida que se infunde gradualmente la resina líquida por las diferentes zonas del conjunto, permitiendo así que la aspiración a vacío se concentre gradualmente en mayor grado en las zonas restantes del conjunto, donde no se ha conseguido una infusión completa.

En Butler y col., Proc. Int. Conf. Compos. Mater., 10th (1995), volumen 3, 269-276 y en Shull y col., Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, (200), 3993, 19-22 se describen métodos conocidos con los que se puede conseguir la inmovilización localizada de una resina líquida dentro del conjunto dirigiendo calor a zonas localizadas de una composición preimpregnada, provocando así el endurecimiento de la resina en esa zona. Sin embargo, en tales procesos existe la posibilidad de que el intercambio de calor provoque el endurecimiento de la resina más allá de las áreas localizadas deseadas. Cuando se formula que el sistema de infusión de resina sea muy reactivo, es decir cuando se desea, por ejemplo, un endurecimiento rápido a temperaturas bajas, existe la posibilidad de provocar una reacción de endurecimiento vía un aumento exotérmico. A menos que se tomen medidas para limitar esto, existe la posibilidad de provocar el endurecimiento de la resina en áreas más grandes de la composición, en concreto en secciones gruesas del conjunto. Por el contrario, algunas de las composiciones y procesos de la invención descrita no se basan en la fuerte química de la reacción para conseguir la inmovilización localizada de la resina, eliminando así el problema de un aumento exotérmico no deseado.

En la presente invención, la expresión “medios de inmovilización” denota un medio de impartir la inmovilización localizada de la resina líquida infundida al conjunto de refuerzo fibroso mediante un medio fisicoquímico con el que se puede aumentar la viscosidad de la resina líquida.

Es especialmente preferente que los medios de inmovilización sean medios químicos por los cuales se pueda aumentar la viscosidad de la resina líquida mediante la reacción de un llamado “agente acelerante” con la mezcla de resina líquida/agente endurecedor infundida. Esta reacción aumenta la viscosidad induciendo la gelificación localizada de la resina líquida, evitando así que la resina líquida circule libremente por la zona donde se aplica el medio químico y, por tanto, se puede usar para evitar que se produzca la depleción de la resina.

La reacción de la mezcla de resina líquida/agente endurecedor con el agente acelerante no da necesariamente como resultado un endurecimiento completo de la resina en las proximidades de los medios de inmovilización. Sólo es necesario que aumente la viscosidad de la resina líquida en un grado suficiente como para evitar su flujo y, por tanto su depleción, desde la proximidad del medio químico. El endurecimiento total de la zona inmovilizada se puede producir por reacción continua entre la resina y el agente endure-

cedor, a menudo a temperatura elevada. Como alternativa, en esta reacción continua se puede incluir el agente acelerante que se ha aplicado en esta zona.

El agente acelerante puede aplicarse directamente y/o impregnarse en la superficie del conjunto de refuerzo fibroso o, cuando este conjunto está formado por varias hojas o capas de un material de refuerzo fibroso, se puede aplicar y/o impregnarse el agente acelerante en algunas de esas hojas o capas individuales o en todas ellas. Esta última forma de aplicación es particularmente conveniente cuando se desea una inmovilización completa en una localización determinada.

A medida que la mezcla de resina líquida/agente endurecedor se infunde en el conjunto de refuerzo fibroso, el agente acelerante se puede dispersar en la zona circundante. Si este es el caso, se entiende que el uso del agente acelerante es más adecuado en zonas del conjunto donde la velocidad de flujo de la resina a través del conjunto es baja durante el proceso de infusión. En la práctica, la mayor parte de las zonas del conjunto propensas a la depleción de la resina, y por tanto donde es conveniente la inmovilización de la resina líquida, se localizan en la periferia del conjunto, donde éste es normalmente más delgado y la velocidad de flujo de la resina es normalmente baja. Por tanto, en estas zonas se limita la dispersión y dilución del agente acelerante a la zona circundante mediante el flujo que se infunde de la mezcla de resina líquida/agente endurecedor.

Preferentemente la reacción localizada ante el acelerante y la mezcla de resina líquida/agente endurecedor se produce casi al final de la infusión de la resina cuando el flujo es bajo.

En caso de un proceso SCRIMP, donde se favorece un flujo rápido de la mezcla de resina líquida/agente endurecedor a través de la superficie del conjunto antes de que penetre hacia la superficie del molde, el acelerante se aplica preferentemente en varias capas por todo el grosor del conjunto de refuerzo fibroso, en vez de sólo en la superficie del conjunto.

En caso de procesos VaRTM, el agente acelerante puede aplicarse al refuerzo fibroso antes de evacuar el conjunto e infundir al refuerzo fibroso la mezcla de resina líquida/agente endurecedor.

Aunque normalmente es preferente una aplicación neta del agente acelerante en el conjunto de refuerzo fibroso, se pueden incluir otros componentes adicionales con el agente acelerante para favorecer la inmovilización del acelerante dentro y/o en la superficie del refuerzo fibroso. Un ejemplo componente adicional que puede usarse es un material tixotrópico tal como la sílice ahumada disponible de Cabor Corporation con la marca registrada Cabosil® o de Degussa Ltd. con la marca registrada Aerosil®.

Cuando existe la posibilidad de que la carga de un acelerante puro conlleve una concentración local de acelerante demasiado alta en un punto dado, dicho acelerante se puede disolver en un disolvente que pueda ser eliminado rápidamente después. Es importante que cualquier vehículo disolvente sea eliminado por completo, lo cual puede conseguirse utilizando procesos térmicos y/o de vacío. Será evidente para cualquiera experto en la materia que una técnica tal puede llevarse cabo durante un proceso de infusión de resina a vacío evacuando el conjunto antes de infundir la resina si el acelerante se suministra en solución. Además, suministrar una solución de acelerante puede facilitar la aplicación del acelerante al refuerzo fibroso

mediante una técnica de rociado o de pintura adecuada con el moldeador. Por tanto, puede ser adecuado eliminar el vehículo disolvente como ya se ha descrito, en base a la utilización del vacío normalmente asociado a la transferencia de la resina líquida hacia el conjunto. Sin embargo, hay que tener en cuenta cualquier limitación que imponga la actividad del acelerante.

Sin embargo, es preferente que se aplique el agente acelerante al conjunto de refuerzo fibroso en la forma del llamado "acelerante preimpregnado". Con "acelerante preimpregnado" queremos dar a entender un sustrato portador adecuado en forma de parche o banda impregnado con un agente acelerante.

El "acelerante preimpregnado" puede suministrarse por separado en forma de parches o bandas de un sustrato portador preimpregnados de antemano con un agente acelerante. Por tanto, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un "acelerante preimpregnado" adecuado para colocar en y/o dentro de un conjunto de refuerzo fibroso que comprende un sustrato portador impregnado de un agente acelerador tal como ha se ha definido.

La utilización de un "acelerante preimpregnado" es particularmente ventajoso ya que evita que el moldeador tenga que manipular directamente el agente acelerante. En cuanto a la aplicación del agente acelerante directamente sobre el refuerzo fibroso ya descrita, es preferente que el sustrato portador esté impregnado del acelerante puro, aunque en algunos casos puede resultar necesario añadir otros componentes adicionales (por ejemplo Cabosil®) para facilitar la inmovilización del reactivo en la superficie del sustrato portador o en el interior del mismo.

Para preparar un "acelerante preimpregnado" se puede emplear cualquier sustrato portador adecuado. Como ejemplos adecuados se incluyen materiales textiles, especialmente tejidos ligeros y gasas de fibras naturales o sintéticas tales como nylon, poliéster, lana de vidrio o fibra de carbono, en forma de puntos, retícula, trenza o malla. Por tanto, el sustrato portador del "acelerante preimpregnado" puede ser del mismo material que el conjunto de refuerzo fibroso o diferente. En la mayoría de los casos, el "acelerante preimpregnado" se aplica sobre secciones delgadas del refuerzo fibroso. En tales casos, se puede impregnar una cantidad suficiente de acelerante en un material tejido ligero, por ejemplo, en gasas o en los portadores habitualmente empleados en la tecnología de adhesivos. Estos artículos ligerísimos impregnados son especialmente adecuados para incluirlos en muchas partes de, por ejemplo, la pala de una turbina eólica a tratar o del casco de un barco, ya que es probable que su efecto sobre el funcionamiento del componente final sea insignificante. El "acelerante preimpregnado" puede aplicarse sobre la superficie del refuerzo fibroso o, como alternativa, allí donde el refuerzo fibroso está formado por varias capas u hojas de material de refuerzo, el "acelerante preimpregnado" puede aplicarse entre todas o entre algunas de esas capas u hojas. Esta última forma de aplicación es particularmente conveniente cuando es necesaria la inmovilización total de la resina por todo el grosor del conjunto de refuerzo fibroso. En algunos casos, puede ser preferente alternar los "acelerantes preimpregnados" aplicados entre las hojas o capas correspondientes del refuerzo fibroso para que facilitar un aumento gradual y controlado de la viscosidad de la resina a medida que se infunde

por el conjunto. Esto es particularmente conveniente en secciones gruesas del conjunto, donde es probable que el flujo de la resina sea más alto.

El agente acelerante se puede aplicar al sustrato portador del "acelerante preimpregnado" en un disolvente, como se ha descrito en relación a la aplicación del acelerante directamente sobre el conjunto de refuerzo fibroso. En tal caso, la impregnación del disolvente y su posterior eliminación forman parte del proceso de fabricación del "acelerante preimpregnado".

El sustrato portador se puede fijar sobre el conjunto de refuerzo fibroso mediante una malla o un nudo de fibra de vidrio, de forma similar como se usa para fijar entre sí varias capas del conjunto de refuerzo fibroso. La experimentación determinará la posición óptima de estos parches para cada aplicación, tanto en el plano XY (en el plano del refuerzo) como en el plano Z (a través del conjunto). Es probable que la posición correcta sea única para cada material a tratar.

Preferentemente, el "acelerante preimpregnado" se pinta de un color que permita diferenciarlo fácilmente del resto del refuerzo fibroso, cuando el aspecto estético sea importante puede llevar el color (o la falta del mismo) del resto del refuerzo fibroso. En el primero de los casos, una sombra de rojo se considera particularmente adecuada para dar a entender de forma correspondiente una mayor reactividad de esa parte determinada del conjunto.

A medida que se infunde la resina en el conjunto de refuerzo fibroso y se encuentra el agente acelerante, el proceso de endurecimiento se acelera y la viscosidad de la resina líquida aumenta mucho más deprisa que en otras zonas donde no está presente el acelerante. Dependiendo de la naturaleza exacta del acelerante elegido, se puede desprender calor rápidamente y esta circunstancia debe permitirse sólo cuando sea necesario. Sin embargo, debido a que la aplicación principal de estos agentes acelerantes se lleva a cabo principalmente sobre secciones verticales delgadas del conjunto de refuerzo fibroso donde es más probable que se produzca la depleción de la resina, esta entalpía de reacción debe disiparse rápidamente y generar pocos problemas. Sin embargo, una conducción térmica importante puede favorecer también el endurecimiento de la resina en la zona no acelerada adyacente, como ya se ha descrito, lo cual puede ser o no conveniente.

El agente acelerante seleccionado, ya sea para aplicarlo directamente en el conjunto de refuerzo fibroso o para preimpregnarlo en un "acelerante preimpregnado" o en su interior, depende de la mezcla específica de resina/agente endurecedor presente en la composición. Para cualquier mezcla dada de resina/agente endurecedor, se puede emplear cualquier acelerante adecuado para iniciar la gelificación localizada de la resina líquida. El criterio principal de tales acelerantes debe cumplir lo siguiente:

- (i) no ser volátiles a vacío;
- (ii) mezclarse de forma rápida y fácil con la mezcla de resina líquida/agente endurecedor;
- (iii) ser compatibles con el endurecimiento del sistema infusión de resina/agente endurecedor;
- (iv) poderse determinar fácilmente su emplazamiento en el refuerzo fibroso; y

- (v) favorecer el endurecimiento rápido y eficaz del sistema de infusión de resina.

En algunos casos es preferible que la resina sea una resina epoxídica mezclada con un agente endurecedor amino y, en tales casos, el acelerante puede ser un reactivo que puede reaccionar con el agente endurecedor amino y/o con la resina epoxídica para acelerar o hacer avanzar el endurecimiento. Agentes acelerantes típicos que pueden emplearse para la gelificación localizada de una mezcla de resina epoxídica/agente endurecedor amino son sales inorgánicas de diversos metales. Ejemplos adecuados de tales sales incluyen aquellas descritas en US 4.668.736, US 5.198.146, US 5.958.593, US 4.101.459 y US 5.442.035, cuyos contenidos completos se incluyen aquí como referencia. Éstos son conocidos acelerantes para el amino endurecimiento de resinas epoxídicas.

Como acelerantes también se pueden emplear compuestos mercaptano tales como aquellos de la gama Capture®. Los compuestos mercaptano reaccionan con y endurecen las resinas epoxídicas con mucha rapidez, en especial en presencia de agentes endurecedores de amina terciaria.

El acelerante también puede ser un agente que sufra una reacción de adición de Michael con el endurecedor amina formando un aducto, el cual después se hace reaccionar con la resina epoxídica a fin de formar una matriz de resina altamente reticulada. Uno de estos acelerantes es pentaacrilato de dipentaeritrita (Sartomer®399). Sartomer®399 está especialmente indicado para la polimerización de acrilatos vía los residuos insaturados en posición 5 en la molécula. También es conocida su capacidad de sufrir una reacción de adición de Michael con agentes endurecedores de amina. La reacción entre Sartomer®399 y la mezcla de resina/agente endurecedor amino da como resultado primeramente la formación de un gel gomoso. En esta forma, la resina epoxídica queda eficazmente inmovilizada en el refuerzo, aunque mantiene su potencial para participar en un amino endurecimiento, ya sea mediante otra reacción similar o mediante el mecanismo de endurecimiento diseñado para la masa de infusión de resina.

Una desventaja asociada al uso de Sartomer®399 es la posibilidad que tiene de sufrir una reacción de polimerización por radicales libres no incontrolada. Para reducir la posibilidad de que esto ocurra, en la composición se pueden incluir inhibidores. Ya que la reacción de adición de Michael que incluye Sartomer®399 de la presente invención no se basa en la química de radicales libres, puede reforzarse la actividad y carga de los inhibidores de radicales libres para evitar también el riesgo de que se produzca una reacción de polimerización radical, mejorando así la utilidad y seguridad de este método.

El hecho de que se produzca depleción de resina observada con las resinas epoxídicas líquidas no es tan problemático en los sistemas de resinas endurecidas con radicales libres como el que encontramos con las resinas poliéster insaturadas, ya que, a diferencia de las resinas epoxídicas, estos sistemas de resina se pueden modificar fácilmente para gelificarse en un momento determinado después de la infusión. Esto permite una gelificación rápida aproximadamente en el momento en el que se termina la infusión de la resina y antes de promover un endurecimiento tér-

mico completo. Esto requiere una cuidadosa selección de iniciadores, retardantes e inhibidores, lo cual es accesible para cualquier experto en la materia. Sin embargo, todavía puede haber casos en los que aún se necesita una gelificación localizada controlada de una resina endurecida mediante radicales libres. Un ejemplo de tal caso sería la solicitud mencionada, donde la gelificación localizada de la resina líquida se puede emplear para cortar la succión aplicada a vacío una vez que el conjunto o una zona del mismo se ha infundido completamente con la resina.

La gelificación de los sistemas de resina de radicales libres se ve mediada térmicamente en el conducto principal y, por tanto, se puede iniciar calentando localmente la composición. Normalmente, en la composición se incluyen componentes adicionales tales como inhibidores para modificar el perfil de reacción y retrasar la gelificación de la resina, preferentemente por reacción con la especie iniciadora. Sólo cuando estos inhibidores se agotan puede tener lugar realmente la reacción de polimerización rápida y la reacción de polimerización adicional favorece después una rápida gelificación de la resina. En la técnica son bien conocidas las combinaciones adecuadas de componentes que permiten conseguir este efecto.

La rápida generación de una especie iniciadora puede conseguirse también de otras formas no térmicas. En ciertas realizaciones de la invención, la formación de especies radicales altamente reactivas puede promoverse mediante la utilización de catalizadores. Éstos pueden actuar como verdaderos catalizadores, proporciones muy pequeñas que funcionan bien incluso en fase sólida, o como parte de una pareja de reducción-oxidación (redox). Ciertas realizaciones de la invención pueden implicar la localización de un elemento del par redox en un "acelerante preimpregnado" y el otro elemento en la mezcla de resina/agente endurecedor. Según se infunde la resina poliéster en el conjunto, la interacción entre ambos elementos del par redox puede hacer que comience el endurecimiento rápido de las especies insaturadas presentes. Esta reacción es suficiente para suprimir, al menos localmente, los efectos de los inhibidores en la formulación. También pueden emplearse determinados iones metálicos para catalizar la descomposición de los iniciadores de radicales libres, pudiéndose aislar concentraciones bajas de sales metálicas en los "acelerantes preimpregnados", o, como alternativa, aplicarse directamente sobre el mismo refuerzo o en su interior. Está previsto que los iniciadores de radicales libres que sufren una fragmentación catalizada también trabajen bajo iniciación térmica, sólo bajo iniciación térmica la reacción se desarrolla a un ritmo mucho más controlable. En esencia, el objetivo consiste en promover un grado de "no control" en la reacción en el emplazamiento del "acelerante preimpregnado". Cualquiera de estas soluciones para la iniciación catalítica localizada de la polimerización puede actuar independientemente de la química de reacción principal.

El agente acelerante, si ya se haya aplicado puro sobre el conjunto de refuerzo fibroso o se ha colocado en su interior en forma de un "acelerante preimpregnado", se puede aplicar fácilmente en áreas seleccionadas del conjunto donde se necesite la inmovilización localizada de la resina líquida infundida. Se apreciará que el emplazamiento selectivo del agente acelerante dicta el modelo de gelificación de pre-

endurecimiento resultante. El modelo de gelificación necesario depende de cada aplicación específica. Por ejemplo, en algunos casos puede resultar conveniente diseñar el modelo de gelificación de preendurecimiento de manera que queden canales libres para la resina no inmovilizada, a través de los cuales pueden eliminarse aire residual o subproductos volátiles. Esto reduce la posibilidad de atrapar especies gaseosas, lo cual contribuiría a la porosidad del material laminar y provocaría una disminución de la calidad de la estructura o del componente final.

En algunos casos será conveniente dejar canales de resina líquida inmovilizada dentro del conjunto para que la resina líquida fluya por encima de la resina gelificada, y/o sobre su parte superior. Con tal disposición es más difícil que la resina líquida refluya a través de la composición una vez completada la infusión, de manera que esta resina líquida queda retenida en la zona deseada de la composición y, por tanto, se puede dejar endurecer de manera normal.

Además, el acelerante también se puede aplicar en el refuerzo fibroso en forma de una o más líneas de agente acelerante aplicado directamente sobre el refuerzo fibroso, o como una o más bandas de un "acelerante preimpregnado" aplicado al conjunto, de manera que cuando la resina líquida llega al agente acelerante se produce una reacción entre éste y la mezcla de resina/agente endurecedor y, como resultado, se forma una barrera de resina gelificada que se puede configurar para evitar, o al menos impedir, que zonas adyacentes de la resina líquida se salgan de un área seleccionada del conjunto. Con esta disposición, la barrera "crece" de forma eficaz desde la resina líquida a medida que se produce la reacción con el acelerante.

Como alternativa, se pueden usar formas concretas de parches de "acelerante preimpregnado" para favorecer la formación de "bolsas" de resina gelificada o endurecida a través del conjunto, las cuales pueden emplearse como retención efectiva y, por tanto, evitar que la resina se salga de una zona seleccionada debido al efecto de la gravedad.

Preferentemente, después de la infusión y del endurecimiento final de la resina, el componente compuesto o la estructura compuesta final debe ser indistinguible de aquel que se haya preparado sin aceleración no local, aparte de la calidad evidentemente mejor de las zonas proclives a que se produzca una depleción de la resina en las que ésta se ha inmovilizado dentro del conjunto.

La cantidad de acelerante aplicado al refuerzo fibroso ya sea directamente o preimpregnado dentro de un "acelerante preimpregnado" debe ser suficiente para impartir la inmovilización localizada de la resina líquida en el conjunto. En algunos casos, la carga necesaria puede ser alta (>10% en masa) y, en este caso, el agente acelerante funcionará mejor cuando el caudal de resina dentro del conjunto sea bajo. En aquellas zonas donde el caudal es alto, es probable que el acelerante sea arrastrado a través del conjunto y diluido por la resina, como ya se ha explicado. Esto puede reducir el aumento de la viscosidad de la resina líquida resultante y reducir también la localización de inmovilización de la resina. Para permitir que esto ocurra se pueden aplicar diferentes cargas de acelerante en diferentes zonas del conjunto asegurando los diferentes caudales, o, como alternativa, se pueden preparar parches de "acelerante preimpregnado" con diferen-

tes cargas de acelerante para inmovilizar la resina líquida a diferentes caudales. Por ejemplo, un parche o banda de “acelerante preimpregnado” puede contener una carga alta de acelerante en áreas de caudal de resina rápidas y una carga más baja para aquellas con un caudal de resina lento. Como alternativa, se podría colocar un acelerante más reactivo en aquellas zonas donde la circulación de resina es rápida y uno menos reactivo en aquellas zonas donde la circulación de resina es lenta.

Una ventaja de impartir una inmovilización localizada a la resina líquida haciendo que ésta se gelifique por reacción con un acelerante consiste en que durante el ciclo de endurecimiento en el que la composición de resina se calienta inicialmente, la viscosidad de las zonas gelificadas de la resina permanece alta, evitando así, o al menos reduciendo al máximo, que la resina salga de las zonas gelificadas. Esta característica es particularmente importante si la resina líquida infundida en el conjunto es una resina epoxídica, caso en que se puede producir una reducción inicial de la viscosidad durante el calentamiento de la resina para que se endurezca y un aumento posterior de la viscosidad cuando tiene lugar el endurecimiento, que es normalmente mucho más lento que el “endurecimiento pseudocontrolado” que se puede producir con sistemas de radicales libres. En ausencia de acelerante, la disminución de la viscosidad que produce el aumento de la temperatura elimina, al menos durante un tiempo, cualquier aumento de la viscosidad lo que da como resultado que la resina avance y se endurezca continuamente. Es durante esta parte del proceso cuando los problemas no deseados referentes al flujo de la resina (que esta invención está diseñada para eliminar) son más graves. Normalmente se utilizan materiales aislantes para cubrir el conjunto infundido durante el endurecimiento y, en ese caso, la depleción de la resina se hace aparente únicamente al desmoldear la estructura o componente final endurecido. El problema también empeora cuando se emplea un sistema de infusión de una resina de baja viscosidad, el cual se ve favorecido por diversos procesadores de sistemas de infusión rápida.

Debería también apreciarse que es normal para los procesadores que aplican un proceso de infusión de resina a vacío regular el nivel de vacío aplicado al conjunto para adaptar cada paso del proceso de fabricación. Por tanto, se emplea alto vacío cuando al principio se atrae resina al refuerzo, y un vacío más suave cuando el conjunto está completamente lleno. El mantener un nivel de vacío más suave durante el endurecimiento es importante para evitar que se formen poros en el material laminar a causa de los componentes matriciales volátiles, del aire disuelto que se libera o de productos reactivos volátiles. Además, la aplicación continua de al menos una parte de vacío favorece la consolidación de la estructura y ayuda a conseguir la proporción correcta entre la resina y el refuerzo. Como consecuencia de mantener este vacío se empeora más el flujo de cualquier resina de baja viscosidad por el conjunto.

Además, a menudo resulta difícil conseguir una distribución de calor uniforme en moldes grandes, por ejemplo en un molde para palas de una turbina eólica. Como consecuencia puede ser que se necesiten tiempos de endurecimiento prolongados, mientras que zonas que son difíciles de calentar pueden alcanzar la temperatura necesaria. Por tanto, otra ventaja de la

inmovilización de resinas mediante gelificación en tales circunstancias consiste en que ésta proporciona de manera eficaz a estas zonas un calentamiento inicial, aunque no reemplace el requisito de endurecimiento térmico posterior por completo. Por tanto, la adecuada colocación de tales medios de inmovilización puede evitar tener que suministrar un calor adicional significativo durante el ciclo de endurecimiento.

En otra realización alternativa de la invención, el medio de inmovilización químico con el que se aumenta la viscosidad de la resina líquida comprende la adición de un material para aumentar la viscosidad en forma de resina extra, la cual aumenta la viscosidad local de la resina líquida que se infunde en una zona seleccionada. Preferentemente la resina extra tiene una viscosidad más alta que la resina base y puede estar parcialmente reticulada (alternancia-B) o ser una forma alternativa de resina tal como, por ejemplo, una forma de resina sólida o semisólida (por ejemplo, bisfenol A sólido o semisólido donde la resina de infusión es un bisfenol A líquido u otra formulación o análogo epoxídico de baja viscosidad). En la mayoría de los casos, la resina adicional tiene un peso molecular más alto, y por tanto una viscosidad mayor, que la resina líquida que se usa para impregnar el volumen del refuerzo fibroso. La resina adicional se puede aplicar en el refuerzo fibroso como una pasta o pura. Además, la resina también se puede aplicar directamente sobre el conjunto de refuerzo fibroso o impregnarse sobre o en el interior de una o más hojas adicionales de un sustrato portador (por ejemplo secciones de tejido o de refuerzo fibroso), el cual puede colocarse después sobre el conjunto de refuerzo fibroso o en el interior del mismo. Aunque existen desventajas en el sentido de que los efectos del aumento de la viscosidad pueden estar demasiado localizados (es decir, limitados únicamente a las capas interlaminares del refuerzo fibroso), se puede arrastrar la resina adicional a medida que se infunde la mezcla de resina líquida/agente endurecedor a través del refuerzo fibroso, y el endurecimiento puede verse afectado por la dilución del agente endurecedor en la mezcla de resina líquida/agente endurecedor, esta forma de medio de inmovilización es muy útil en algunas aplicaciones.

Por otro lado, el medio químico para aumentar la viscosidad de la resina líquida comprende la adición de un espesante o de un material tixotrópico. Ejemplos adecuados de materiales tixotrópicos incluyen sílice hidrófoba (por ejemplo Cabosil®), zeolitas, arcillas, fibras de vidrio cortas o microesferas de vidrio. Tales materiales se pueden aplicar en el conjunto en seco o como una pasta, aunque se debe tener cuidado para asegurar una mezcla eficaz con la resina de infusión.

La resina líquida puede impregnarse o infundirse en el conjunto de refuerzo fibroso mediante cualquier proceso de infusión o impregnación adecuado. Es preferible infundir la resina mediante un proceso de infusión de resina líquida, por ejemplo un proceso VaRTM, SCRIMP, RIFT o RTM.

En las composiciones y procesos de la presente invención, el conjunto de refuerzo fibroso puede hacerse con cualquiera de los materiales como posibles sustratos portadores del conjunto de “acelerante preimpregnado”.

La selección del agente endurecedor adecuado para mezclar con la resina depende del tipo de resina

empleada y un experto en la materia puede saber fácilmente cómo seleccionar las combinaciones adecuadas.

Sólo a modo de ilustración, a continuación se describe con más detalle una realización de la invención con referencia a la figura que se acompaña.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una ilustración en diagrama de la parte terminal de un conjunto reserva de resina de infusión para un componente estructural grande, en sección parcial.

El extremo terminal del conjunto reserva de la resina de infusión al vacío 101 que se muestra en la Figura 1 incluye un molde 102 para un componente estructural grande, que en este caso es la pala de una turbina eólica. En contacto con la superficie 102a del molde 102 hay un conjunto de refuerzo fibroso 103 cubierto por una hoja externa impermeable 104 para formar una bolsa de vacío hermética.

El conjunto de refuerzo fibroso 103 consiste en varias hojas de fibra de refuerzo aseguradas entre sí. En el cuerpo principal del conjunto reserva, es decir la zona señalada con la flecha 107 en la Figura 1, se coloca una red de infusión de tipo SCRIMP entre el refuerzo fibroso 103 y la capa externa impermeable 104.

La bolsa de vacío se conecta a una bomba de vacío (no mostrada), cuyo funcionamiento produce la evacuación de la bolsa de vacío (y por tanto el refuerzo fibroso 103 se encapsula en la misma) y hace que una mezcla de resina líquida/agente endurecedor, por ejemplo Prime 20 de SP Systems Ltd (que es un sistema de resina líquida y endurecimiento en dos partes en los que se premezclan ambos ingredientes en la proporción correcta justo antes de la inyección/infusión), sea arrastrada hasta el interior del conjunto de refuerzo fibroso 103 desde un tambor de alimentación a través del tubo de entrada de resina 105. Se proporcionan canales para la infusión de la resina (no mostrados) para permitir que la resina penetre a través del conjunto de refuerzo fibroso 103 de forma controlada. El conjunto de material reserva que se muestra en la Figura 1 está diseñado para que la resina circule rápidamente a través de la zona del cuerpo principal que se señala con la flecha 107 y después penetre más lentamente hacia la superficie 102a del molde. El flujo que va hasta las secciones verticales inclinadas del conjunto del material reserva, tal como

la zona 106 que se muestra en la Figura 1, transcurre en la dirección de la flecha 108.

Una vez infundida completamente con la mezcla de resina líquida/agente endurecedor, la resina se endurece para formar la sección de la pala de la turbina eólica.

Como ya se ha comentado, se observa que la mezcla de resina líquida/agente endurecedor que se ha infundido al conjunto tiende a salirse de ciertas zonas del conjunto antes de que se pueda realizar el endurecimiento de la resina. Las zonas más destacadas en las que se ha observado este fenómeno son aquellas que rodean al tubo de aspiración a vacío, que conecta la bomba de vacío con el conjunto, y las zonas del conjunto que están en contacto con las secciones verticales inclinadas de la superficie del molde, tal como la zona 106 de la Figura 1. La zona 106 corresponde al saliente adhesivo de la pala de la turbina eólica y el hecho de que se produzca una depleción de resina en esta parte de la estructura de las palas puede ser especialmente perjudicial para las propiedades mecánicas y el funcionamiento del saliente adherido.

Por tanto, para evitar que se salga la mezcla de resina líquida/agente endurecedor de esta zona del conjunto de material reserva, se colocan parches de “acelerante preimpregnado” 110a, 110b, 110c en y/o dentro del refuerzo fibroso 103 (tal como se muestra en la Figura 1) antes de infundir la mezcla de resina líquida/agente endurecedor. Estos parches están formados por una o más hojas de tejido (o de otro material portador fibroso adecuado) impregnadas de una sustancia acelerante que puede reaccionar con la mezcla de resina líquida/agente endurecedor para provocar una solidificación localizada, como ya se ha definido.

A medida que la mezcla de resina líquida/agente endurecedor se infunde en la zona vertical inclinada 106 del conjunto de refuerzo fibroso 102, se pone en contacto con la sustancia acelerante y después se produce la reacción de solidificación. Esta reacción de solidificación aumenta la viscosidad de la mezcla de resina líquida/agente endurecedor cerca del parche de “acelerante preimpregnado”, lo que a su vez evita, o al menos reduce al máximo, la depleción de la resina en esta zona debido a efectos gravitatorios. La resina se puede endurecer después de la forma habitual para formar la pala de la turbina eólica con una distribución de resina sustancialmente uniforme por toda su estructura, incluido el saliente adherido.

REIVINDICACIONES

1. Conjunto de refuerzo fibroso (103) que incluye una mezcla de una resina líquida y un agente endurecedor, donde dicho conjunto de refuerzo fibroso (103) comprende también medios de inmovilización dispuestos en uno o más emplazamientos en y/o dentro del refuerzo fibroso, **caracterizado** porque dichos medios de inmovilización son medios fisicoquímicos con los que se puede aumentar la viscosidad de la resina líquida y porque están configurados para impartir una inmovilización localizada de la resina líquida en las proximidades de los medios de inmovilización.

2. Conjunto de refuerzo fibroso (103) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el conjunto (103) comprende múltiples hojas o capas de material de refuerzo fibroso.

3. Conjunto de refuerzo fibroso (103) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el medio fisicoquímico comprende un agente acelerante o una resina adicional de mayor viscosidad que la de la resina líquida.

4. Conjunto según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el agente acelerante se aplica sobre y/o impregna en el conjunto de refuerzo fibroso (103).

5. Conjunto (103) según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado** porque la resina líquida reacciona con el agente acelerante para formar un gel.

6. Conjunto (103) según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado** porque se incluyen componentes adicionales junto con el agente acelerante para modificar sus propiedades físicas.

7. Conjunto (103) según la reivindicación 6, **caracterizado** porque los componentes adicionales se seleccionan de entre espesantes y materiales tixotrópicos.

8. Conjunto (103) según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el material tixotrópico se selecciona de entre sílice hidrófoba, zeolitas, arcillas, fibras de vidrio cortas o microesferas de vidrio.

9. Conjunto (103) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la resina es una resina epoxídica mezclada con un agente endurecedor de amina.

10. Conjunto (103) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la resina es una resina de poliéster insaturada.

11. Conjunto (103) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la inmovilización localizada de la resina líquida define uno o más canales.

12. Acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) para colocar en y/o dentro de un conjunto de refuerzo fibroso (103) que comprende un sustrato portador impregnado de un agente acelerante.

13. Acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el

sustrato portador comprende un material textil natural o sintético.

14. Acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado** porque el sustrato portador está impregnado de un acelerante puro.

15. Acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque el agente acelerante se aplica al sustrato en forma de una solución de disolvente.

16. Acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** porque el sustrato portador se fija en un conjunto de refuerzo fibroso mediante una malla o un nudo de fibra de vidrio.

17. Acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizado** porque el acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c) es coloreado.

18. Proceso para la preparación de una estructura compuesta o de un componente reforzado con fibras que comprende los pasos de:

i) colocar un conjunto de refuerzo fibroso (103) en un molde (102) para dicha estructura o componente;

ii) infundir a dicho conjunto de refuerzo fibroso (103) una mezcla de una resina líquida y un agente endurecedor para dicha resina líquida; y

iii) facilitar el endurecimiento de dicha resina líquida;

caracterizado porque se disponen medios de inmovilización en uno o más emplazamientos en y/o dentro del refuerzo fibroso, siendo dichos medios de inmovilización medios fisicoquímicos con los que se puede aumentar la viscosidad de la resina líquida y estando configurados para impartir la inmovilización localizada de la resina líquida en las proximidades de los medios de inmovilización.

19. Proceso según la reivindicación 18, **caracterizado** porque los medios de inmovilización son un agente acelerante.

20. Proceso según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el agente acelerante se aplica en el material de refuerzo fibroso como acelerante puro, en una disolución de disolvente o en un acelerante preimpregnado (110a, 110b, 110c).

21. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** porque se aplica vacío al conjunto (103) para atraer la resina hasta el interior del conjunto.

22. Proceso según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el vacío se reduce y de ese modo el conjunto (103) se llena de resina.

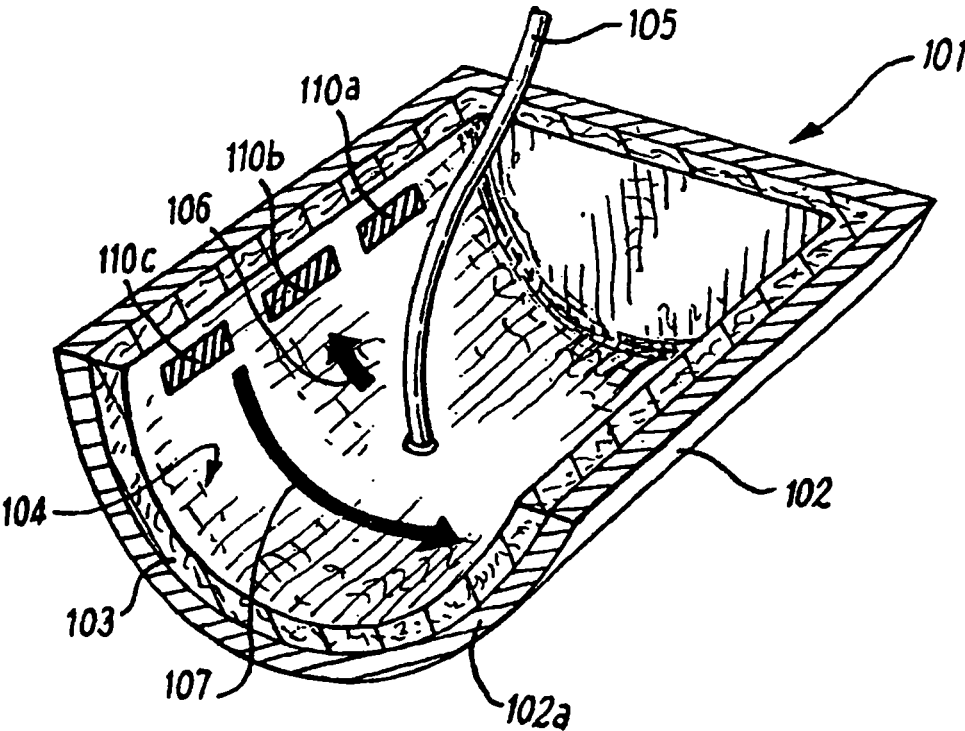


FIG. 1