

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 992**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2001 E 06076672 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 1754743**

54 Título: **Elemento polimérico flexible como agente endurecedor en preimpregnados**

30 Prioridad:

**22.08.2000 GB 0020630**

**28.02.2001 GB 0104947**

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

**19.02.2021**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 Delaware Avenue  
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

**LO FARO, CARMELO;  
CARTER, JEFFERY THOMAS;  
MCGRIL, PATRICK TERENCE y  
MASKELL, ROBIN KELVIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 806 992 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**

Elemento polimérico flexible como agente endurecedor en preimpregnados

La presente invención se refiere a una composición curable que comprende al menos un elemento polimérico flexible y una resina de matriz curable, y un método para su preparación.

5 Más en particular, la invención se refiere a una composición curable que comprende un elemento polimérico flexible como se define en forma de una fibra, película o similar, método para su preparación.

10 Los materiales compuestos de matrices de resina reforzados con fibra son ampliamente aceptados para usar como materiales de ingeniería de bajo peso y alta resistencia para sustituir metales en aplicaciones estructurales de aviones y similares. Estos materiales compuestos se pueden hacer por laminación de preimpregnados que comprenden fibras de alta resistencia, tales como vidrio, grafito (carbono), boro o similares impregnados con una matriz de resina típicamente termoplástica. Las propiedades importantes de dichos materiales compuestos son alta resistencia y rigidez y peso reducido.

15 Los materiales compuestos deben cumplir requisitos muy estrictos en términos de las propiedades que son significativas o afectarán a la seguridad de la estructura que comprende el material compuesto cuando se somete a condiciones ambientales que incluyen temperaturas extremas (resistencia a ciclos térmicos), exposición a radiación ultravioleta y otros tipos de radiación, exposición al oxígeno atmosférico (resistencia a la oxidación), exposición a la humedad y similares; y adicionalmente cuando se someten a riesgos tales como exposición a disolventes, etc., además de los requisitos habituales para resistir todos los tipos de carga y tensiones concebibles, resistir la delaminación, fracturas y similares.

20 Las composiciones curables que comprenden una mezcla de resinas poliméricas y que opcionalmente comprenden adicionalmente fibras de refuerzo se caracterizan por propiedades físicas y químicas individuales de las resinas poliméricas y fibras constituyentes, de modo que las composiciones se pueden seleccionar para un uso específico. Por lo tanto, típicamente está presente un componente de resina termoestable que confiere alta resistencia a los disolventes, resistencia a ciclos térmicos, etc. Además, está presente un componente de resina termoplástica que confiere un alto nivel de tenacidad, etc., y están presentes fibras de refuerzo que confieren altos niveles de rigidez, para un peso reducido etc.

25 Típicamente, las respectivas resinas y las fibras se mezclan o conforman de manera adecuada y se curan, y retienen su distribución o forma por interacción física y en algunos casos química en un producto final deseado. Sin embargo, la mezcla o conformación en muchos casos es complicada por factores tales como la alta viscosidad de las resinas, particularmente cuando se desea impregnar fibras de refuerzo, un "tiempo útil de empleo" corto (tiempo de pregelificación), obtención de dispersión uniforme o selectiva y similares.

30 Recientemente ha surgido una tecnología alternativa para la fabricación de piezas de materiales compuestos, cuya tecnología generalmente se denomina Moldeo líquido (LM). Este enfoque difiere del preimpregnado convencional en el que las fibras (secas) se colocan en un molde/herramienta y la resina de la matriz se inyecta/infunde directamente en las fibras.

35 El moldeo líquido (LM) es un término genérico que cubre técnicas de procesamiento tales como el moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión de resina líquida (LRI), herramientas flexibles de infusión de resina (RIFT), moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM), infusión de película de resina (RFI) y similares. Los potenciales beneficios que tiene para ofrecer el LM frente a los de una ruta de preimpregnado convencional son menos restos de fabricación, menos tiempo de moldeo, la no dependencia de la pegajosidad y drapeo y mayores propiedades de vida en anaquel. En la práctica, el uso de la tecnología de LM tiene su mayor uso en operaciones especializadas en las que se requieren estructuras de materiales compuestos complejos (componentes múltiples), se requieren estructuras reforzadas localmente por distribución selectiva de fibras de carbono en el molde y donde se requiere la necesidad de estructuras muy grandes, p. ej. aplicaciones marinas.

40 La infusión de película de resina (RFI) combina una tecnología de LM con preimpregnación convencional, p. ej. en el curado en autoclave en RTM o RFI, los preimpregnados individuales se apilan en una orientación prescrita para formar un laminado, el laminado se dispone contra una placa de metal lisa y se cubre con capas sucesivas de teflón poroso, tela de sangrado y bolsa de vacío. Se aplica una presión de consolidación al laminado, para consolidar las capas individuales y comprimir las burbujas de cualquier compuesto volátil que quede. El uso de autoclave crea un límite al tamaño de los componentes que es posible producir. Actualmente, por ejemplo, no se puede construir un casco de barco, un yate o un puente usando un autoclave porque eso requeriría un autoclave presurizado enorme que añadiría enormes costes de capital y costes de funcionamiento.

El VARTM simplifica el RTM de molde duro usando moldes de un solo lado y el uso de técnicas con bolsa de vacío para comprimir la preforma. Sin embargo, los tiempos de llenado del molde pueden ser demasiado largos si de hecho la resina no cura antes del llenado total.

5 RIFT proporciona tiempos de llenado mucho más rápidos. Un "medio de distribución", que es una capa porosa que tiene una resistencia al flujo muy baja, proporciona a la resina inyectada una ruta de flujo relativamente fácil. La resina fluye rápidamente a través del medio de distribución, que se pone en la parte superior del laminado y después fluye hacia abajo a través del espesor de la preforma. Se conoce el uso de fibras para crear canales para la infusión de resina (documentos WO0102146A1 (Plastech), US5484642 (Brochier), US5326462 (Seemann)), sin embargo, estos eliminan los canales, que se eliminan durante la etapa de desgasificación y curado o, si se dejan, permanecen intactos después del curado.

Uno de los problemas experimentados por los usuarios finales es que actualmente es muy difícil fabricar componentes de calidad por RIFT o VARTM fuera del autoclave. El curado solo con vacío o sin presión hace que los componentes tengan un contenido en huecos muy alto, lo que conduce a malas propiedades mecánicas.

15 Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado un método para obtener paneles de materiales compuestos fabricados por VARTM y RIFT curados solo con presión atmosférica o vacío que son fáciles de inyectar y muestran un contenido en huecos cercano a 0%. La invención proporciona el uso de fibras durante la desgasificación que están ausentes en el componente curado final.

20 Una desventaja común con respecto a las tecnologías de preimpregnados y LM está en el campo de materiales compuestos muy resistentes. La naturaleza misma del procedimiento de impregnación o inyección de la resina en el refuerzo de fibra, p. ej. telas de fibra de carbono, requiere que sus propiedades reológicas, viscosidad y elasticidad permitan la infiltración de la resina por toda la tela. Esto es esencial si la estructura del material compuesto resultante debe carecer de huecos y si se deben evitar largos tiempos de impregnación o inyección/infusión y altas temperaturas de inyección.

25 Los sistemas de resina que tienen un alto rendimiento de impacto normalmente contienen agentes de endurecimiento termoplásticos o similares que aumentan la viscosidad y las propiedades elásticas de la resina haciendo que sea muy difícil impregnar o inyectar. Se requieren altas temperaturas y presiones de impregnación e inyección para que esto sea posible.

30 Una forma potencial de proporcionar eficazmente materiales compuestos termoplásticos endurecidos es eliminar el termoplástico de la matriz de resina y aplicarlo de alguna manera directamente en o sobre las fibras o tela. Esto se puede lograr utilizando varios enfoques.

35 En el caso de la tecnología de LM, en la que se fabrican formas complejas aplicando un aglutinante a la preforma en forma de polvo, líquido o película para fijar la forma de la preforma, antes de inyectar la matriz termoplástica y de resina, es difícil obtener cantidades significativas de termoplástico y matriz en la preforma, y se requieren temperaturas y presiones excesivamente altas. Además, los materiales compuestos por lo tanto tienen solo aumentos moderados de la dureza, ya que hay un límite en la cantidad de termoplástico que se puede inyectar físicamente y puede verse afectado por la presencia del aglutinante, si es incompatible con la matriz.

40 También se conoce por ejemplo en el documento EP 392939, la preparación de preimpregnados con fibras de refuerzo tejiendo o mezclando con fibras termoplásticas y fundiendo para impregnar. Sin embargo, estos sistemas no intentan introducir una matriz adicional en el preimpregnado, y típicamente emplean un polímero termoplástico de muy alto peso molecular, que requiere una temperatura y presión excesivamente altas para fundirse.

45 Se ha propuesto usar resinas termoendurecibles de matriz híbrida que incluyen un polímero termoplástico de alto peso molecular, como una dispersión en partículas como se describe, por ejemplo, en el documento GB-A-2060490, o como un recubrimiento de partículas o película intercalada de los preimpregnados de resina de matriz reforzada con fibra como se describe en el documento US-A-5057353. Sin embargo, la dispersión típicamente es mala debido a la dificultad para controlar la distribución de partículas y la uniformidad del tamaño de partículas que puede influir en la velocidad y el grado de fusión, y el efecto barrera de una película continua presente en la matriz. El documento US 5288547 describe preimpregnados para composiciones curables que comprenden intercalado de membrana de polímero termoplástico que es porosa. La membrana se incorpora en el preimpregnado durante la preparación, la membrana se dispone contra una lámina de fibra de refuerzo y se funde a temperatura y presión elevadas para impregnar las fibras; alternativamente, el preimpregnado se coloca con membrana entre ellos y se funde para impregnar antes de curar para formar una pieza de material compuesto; alternativamente, la membrana se propone para la aplicación en RTM colocada entre capas de fibra seca en un molde, se funde para impregnar, y se inyecta la resina líquida en el molde.

55 Aunque esto alivia en cierta medida las condiciones extremas requeridas, todavía existe la necesidad de una solución más versátil que permita un mejor mezclamiento de los componentes y mayor flexibilidad y control de la naturaleza y

la cantidad de dispersiones. Específicamente, la matriz de termoplástico y de resina excluye la posibilidad de premezclar y no mezclar o difundir eficazmente durante el curado. Además, es necesario introducir mayores cantidades de polímeros altamente viscosos en el sistema, tales como agentes endurecedores, por ejemplo, termoplásticos.

5 Sorprendentemente, ahora los autores de la invención han encontrado que se pueden proporcionar polímeros típicamente de alta viscosidad en estructuras de materiales compuestos para superar los problemas descritos antes, proporcionándolos como un elemento polimérico flexible soluble en fase sólida. Esto es sorprendente, ya que se esperaba que las propiedades de solubilidad a temperatura relativamente baja y de cohesión (como elemento coherente) sean mutuamente excluyentes, es decir, que requieran MW bajo y alto respectivamente o un compromiso ineficaz de los mismos.

Además, los autores de la invención han encontrado una manera de proporcionar una estructura de soporte o portador para una composición curable que comprende un elemento polimérico flexible en el que las fibras se mantienen en una configuración deseada, sin el uso de un molde, por el elemento, que se disuelve y dispersa en la composición curable antes o al inicio del procedimiento de curado.

15 Se conoce desde hace tiempo la preparación de fibras sintéticas tales como viscosa, náilon, polímeros retardantes de llama y similares que se usan en la industria textil, tejidos como telas, que tienen buen drapeado y resistencia de la fibra. Aunque algunos de estos pueden demostrar de hecho que son solubles en una matriz de resina de acuerdo con la presente invención, este comportamiento todavía no se ha observado, los beneficios de la solubilidad no se han percibido hasta la fecha y las fibras presentadas en forma de una estructura de soporte o portador como se ha definido en lo que antecede, a su vez se ponen en uso en las telas o en otras industrias tales como la industria de materiales compuestos o adhesivos.

En alguna tecnología de materiales compuestos reforzados, también se conoce la introducción de polímeros termoplásticos en forma de cosido fuerte, tal como el poliéster, para mantener juntas estructuras de refuerzo complejas, tales como las telas tridimensionales no rizadas (NCF), de modo que las fibras se mantengan en el sitio en alineación y orientación durante la inyección, infusión o aplicación de resina termoendurecible. Las puntadas son de polímero de muy alto punto de fusión, tal como 230°C, que además están orientadas y, por lo tanto, es bastante cristalino de modo que no es posible la fusión o solución, las puntadas permanecen intactas después del curado.

Esto puede conducir a una serie de problemas, tales como la sensibilidad a la humedad de la puntada, el coeficiente de desajuste de expansión térmica, contracción, pérdida de rendimiento mecánico y ambiental y la incompatibilidad general de la puntada con la resina termoendurecible curada, así como problemas estéticos debido a la superficie rugosa o estampada de los artículos terminados.

Existe la necesidad de un cosido de polímero mejorado para mantener las estructuras de fibra y tela en su lugar para la inyección o infusión y curado, que no afecte negativamente a las propiedades mecánicas del material compuesto curado.

35 Sorprendentemente, ahora los autores de la invención han encontrado que se pueden proporcionar elementos poliméricos flexibles en forma de fibras y similares, que son útiles para el cosido, que se disuelve en la composición curable.

También han encontrado sorprendentemente que se pueden proporcionar composiciones que comprenden niveles elevados de polímeros de componentes viscosos, proporcionando el polímero viscoso tanto en forma fluida como en forma de fase sólida de elemento polimérico flexible.

Por consiguiente, en el aspecto más amplio de la invención, se proporciona una composición curable que comprende un elemento polimérico en donde el elemento polimérico flexible está en fase sólida y adaptado para experimentar al menos una transición de fase parcial a fase fluida al ponerse en contacto con un componente de la matriz de resina de la composición curable en la que es soluble, a una temperatura que es menor que la temperatura para el inicio sustancial de gelificación y/o curado de la composición curable.

La referencia en el presente documento a un elemento polimérico flexible es a cualquier elemento conformado que esté adaptado química y físicamente para disolverse al menos parcialmente en una matriz de resina que compone la composición curable de modo que el polímero se dispersa al menos parcialmente en la matriz como una fase común por disolución de modo que pierde al menos parcialmente su forma de elemento físico para la composición curable.

50 Adecuadamente, el al menos un elemento polimérico flexible es alargado en al menos una dirección, por ejemplo, comprende un material textil tal como una mono o multi fibra o filamento, cinta, película o mezclas o tejidos de las mismas.

Adecuadamente, el elemento polimérico flexible está adaptado para disolverse durante las etapas preliminares del procedimiento de curado, durante el aumento de temperatura a la temperatura para el inicio de la gelificación y/o curado, de modo que la composición se mantiene en la configuración deseada por el elemento polimérico flexible hasta que aumenta la viscosidad del componente curable, obviando la necesidad de soporte por el elemento polimérico flexible o por un molde.

El elemento polimérico flexible se puede adaptar para usar en la presentación o el procesamiento de la composición curable de modo que el polímero disuelto en la misma puede ser sustancialmente indetectable e insignificante en las propiedades de la composición curada. Es una ventaja particular que se pueden proporcionar elementos poliméricos flexibles que son solubles y pueden no dejar rastro en el producto curado, pero suficientemente fuertes para usar en el soporte, transporte o ensamblaje de otros componentes de la composición. Alternativamente, el elemento polimérico flexible se puede usar como un componente de la composición curable y adaptar para contribuir a las propiedades del producto final. Es una ventaja adicional que se pueden proporcionar composiciones curables en las que se pueden incluir polímeros viscosos que componen una parte significativa de la fase polimérica del producto final. Alternativamente, el elemento polimérico flexible se puede usar en el procesamiento de una composición curable con propiedades de material compuesto mejoradas, y puede no dejar rastro o similar en el producto curado final.

En una ventaja particular de la presente invención, la fase fluida del elemento polimérico flexible experimenta una excelente dispersión por el efecto de solvatación del componente curable. Esto es particularmente importante para las propiedades del producto curado. Sorprendentemente, se ha encontrado que el barrido por espectroscopía Raman en coordenadas a lo largo de todo el producto curado muestra una dispersión de 100%, con barridos idénticos en cada coordenada.

En una ventaja adicional de la presente invención, los elementos poliméricos flexibles proporcionan un tiempo de vida útil excelente y permanecen en fase sólida a temperatura ambiente o elevada, hasta 300 o 400°C, en ausencia de resina de disolución, y se pueden dejar durante años a o por debajo de esta temperatura, sin avance de la composición, y después pueden experimentar una transición de fase según se desee por contacto con resina de disolución y curado en condiciones como se han definido en lo que antecede, por ejemplo temperaturas superiores a 60°C, por ejemplo del orden de 140°C.

La transición de fase es por disolución, opcionalmente asistida por calor, en un componente de la matriz de resina de la composición curable. Es una ventaja particular que los elementos poliméricos solubles permitan un mejor mezclamiento.

El polímero del elemento flexible se puede adaptar para formar una fase común en el curado de la composición curable, p. ej. en disolución en la resina termoendurecible o se pueden separar total o parcialmente las fases para producir un sistema de resina de matriz de dos fases. Está bien documentado por ejemplo en el documento EP 311349 que la tenacidad de las mezclas termoestables/termoplásticas está relacionada, entre otras cosas, con la morfología y los tamaños de las fases en la mezcla curada. El nivel deseado de tenacidad de la resina de la matriz se puede obtener por el control de la morfología y los tamaños de las fases en la mezcla termoestable/termoplástica a través de la química del polímero termoplástico y los precursores de la resina termoendurecible, así como los otros parámetros de cualquier morfología deseada.

Las figuras B1 y B4 ilustran el procedimiento de disolución y separación de fases en el caso de una fibra como elemento polimérico flexible caracterizado por la disolución completa. En la figura B4 se muestran las morfologías de dos fásicas típicas obtenidas en sistemas termoplásticos/termoestables, que se pueden obtener de acuerdo con la presente invención. La transición de fase, p. ej. la disolución del elemento flexible, se puede determinar o controlar con el uso de cualquier técnica adecuada, por ejemplo TEM, SEM y similares, y los expertos en la técnica pueden usar dichas técnicas para determinar las características adecuadas del elemento flexible y las características de la composición curable y las condiciones de procesamiento para la producción comercial de composiciones curadas.

El polímero que forma el elemento polimérico flexible está adaptado preferiblemente para experimentar transición de fase, es decir, para disolverse al menos parcialmente en la matriz de resina a una temperatura  $T_s$  en un intervalo, al menos parte del cual es menor que la temperatura de curado de la matriz de resina  $T_c$ . El elemento polimérico se puede configurar de manera que mejore u obstaculice la conductividad térmica y acelere o ralentece la transferencia de calor al elemento para aguar la disolución rápida o retardada del mismo.

El elemento polimérico puede sufrir transición de fase completa o parcial, p. ej. se puede disolver completamente, o se puede disolver parcialmente de modo que una parte del mismo se dispersa en la matriz y una parte retiene su forma de elemento, bien sea asegurando que el tiempo y la temperatura de precurado sean insuficientes para la disolución completa o preferiblemente proporcionando el polímero como una mezcla o copolímero con uno o más polímeros insolubles adicionales, por ejemplo en forma de un copolímero aleatorio o de bloques u otra mezcla o derivado con sustratos orgánicos o inorgánicos. Por este medio, el elemento polimérico se puede combinar con uno o más polímeros adicionales u otros sustratos orgánicos o inorgánicos solubles o insolubles en la composición curada.

5 El elemento flexible puede contener, por ejemplo, agentes de endurecimiento convencionales tales como cauchos líquidos que tienen grupos reactivos, agregados tales como perlas de vidrio, partículas de caucho y perlas de vidrio recubiertas de caucho, partículas de metales tales como Ti, Al o Fe, carga tal como politetrafluoretileno, sílice, grafito, nitruro de boro, arcillas tales como mica, talco y vermiculita, pigmentos, agentes de nucleación y estabilizantes tales como fosfatos; agentes para aumentar la resistencia a disolventes, tales como agentes que contienen F, retardantes de llama tales como óxidos metálicos FeO y TiO, polímeros cristalinos incorporados como mezcla o como copolímero de bloques o aleatorio, por ejemplo, poliétercetona; aglutinante convencional tal como monómeros termoestables de bajo MW, por ejemplo, epoxídico, acrílico, cianato, éster, polímeros de tipo BMI y similares; adhesivos convencionales tales como polímeros epoxídicos y similares; agentes de recubrimiento convencionales, etc.

10 Preferiblemente, las partículas, perlas y similares tienen un tamaño en el intervalo de nm y micrómetros, de acuerdo con el espesor o diámetro del elemento polimérico flexible, preferiblemente las partículas de arcilla son de 0,5 a 5 nm, p. ej. 0,1 nm, las partículas de Ti pueden ser de 1-6 micrómetros, p. ej. de 2 micrómetros

15 Es una ventaja particular de la invención que dichos agentes de endurecimiento convencionales, por ejemplo, un pequeño porcentaje de cauchos de alto MW como Nippol y similares, hagan mezclas convencionales muy viscosas, ya que el elemento polimérico flexible de la presente invención sirve como un excelente portador de modo que se superan los problemas tales como la viscosidad, las temperaturas de fusión del polímero incompatibles y similares.

20 En el caso de que se desee una distribución uniforme del polímero a partir del elemento polimérico flexible, preferiblemente el elemento polimérico flexible está en una forma adecuada para el mezclamiento íntimo con otro u otros componentes de una composición curable, p. ej. en forma de una fibra, filamento, cinta o similar, y en el caso de que se desee una distribución local, el elemento polimérico flexible puede estar en cualquiera de estas formas o en cualquier otra forma adecuada para la presentación no íntima en el otro u otros componentes, p. ej., una película para recubrimiento, adherencia o efecto local, p. ej. refuerzo de endurecimiento.

25 El elemento flexible preferiblemente es una fibra o filamento que tiene un diámetro d, o es una película o cinta que tiene un espesor t en donde d o t están en el intervalo de hasta 100 micrómetros, preferiblemente de 1 a 80 micrómetros, por ejemplo 30-80 micrómetros, más preferiblemente 30-65 micrómetros. La flexibilidad es un compromiso entre el espesor o diámetro del elemento y el módulo del polímero.

Las fibras se pueden proporcionar con el Tex deseado (peso de fibra en g/m de fibra, que indica la densidad lineal) que puede estar en el intervalo de 5 - 150 Tex, y se controla de manera conocida durante la preparación de la fibra.

30 El elemento se caracteriza preferiblemente por un % de alargamiento de rotura en el intervalo de 1-75, preferiblemente 3-50% más bajo para la aplicación de cosido y más alto para la aplicación de tejido, conferido por el tipo de polímero y por el método de fabricación, p. ej. estiramiento y orientación; también por la tenacidad medida como Dtex, la densidad lineal basada en el elemento, p. ej. peso de fibra por unidad de longitud.

35 Adecuadamente, el elemento polimérico flexible es conformable, deformable, drapeable o manipulable de manera adecuada para ser presentado en una composición curable como se ha definido en lo que antecede. Sin estar limitados por esta teoría, se cree que se crean interacciones físicas durante la fabricación del elemento polimérico que inducen o mejoran la flexibilidad para un efecto particularmente ventajoso en virtud de la orientación, interacción de la cadena, características individuales de la cadena polimérica y similares, contribuyendo al comportamiento elastomérico y propiedades de estiramiento y resistencia, que permiten anudar, coser, enrollar y similares.

40 El elemento polimérico flexible se puede caracterizar por propiedades de unión o adherencia, por ejemplo, conferidas por ablandamiento por encima de la temperatura ambiente, o que comprenden monómeros, por ejemplo, monómeros termoendurecibles (epoxídico) u otros aglutinantes conocidos, para ayudar a la asociación física en una composición curable como se ha definido en lo que antecede. De esta manera, el elemento polimérico flexible de la invención es particularmente adecuado para usar en la tecnología de LM como se ha definido en lo que antecede.

45 El elemento polimérico flexible de la invención comprende al menos una sulfona poliaromática que comprende unidades que se repiten unidas por éter, que opcionalmente comprende adicionalmente unidades que se repiten unidas por tioéter, seleccionándose las unidades del grupo que consiste en



y opcionalmente adicionalmente



50 en donde A = CO o SO<sub>2</sub>, Ph es fenileno, n = 1 a 2 y puede ser fraccionario, a = 1 a 4 preferiblemente a = 1, 2 o 3 y, puede ser fraccionario y cuando es superior a 1, dichos fenilenos están unidos linealmente a través de un enlace químico simple o un grupo divalente distinto de -CO- o -SO<sub>2</sub>- o están condensados entre si directamente o por un resto cíclico, tal como un grupo alquilo ácido, una cetona (hetero)aromática o cíclica, amida, imida, imina o similares.

Preferiblemente, el compuesto poliaromático comprende poliétersulfona, más preferiblemente una combinación de poliéter-sulfona y de unidades que se repiten unidas por poliéterétersulfona, en las que el grupo fenileno es meta o para y es preferiblemente para y en donde los fenilenos están unidos linealmente por un enlace químico simple o un grupo divalente distinto de sulfona, o están condensados. Por "fraccionario" se hace referencia al valor promedio para una cadena de polímero dada que contiene unidades que tienen diferentes valores de  $n$  o  $a$ .

Preferiblemente la unidad que se repite  $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$  está siempre presente en dicha al menos un poliarilsulfona en una proporción tal que en promedio al menos dos de dichas unidades  $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$  son secuenciales en cada cadena de polímero presente, teniendo dicha al menos una poliarilsulfona grupos reactivos colgantes y/o terminales.

Además, en el polímero de poliarilsulfona, las proporciones relativas de dichas unidades que se repiten son tales que, en promedio, al menos dos unidades  $(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$  están en sucesión mutua inmediata en cada cadena de polímero presente y está preferiblemente en el intervalo de 1:99 a 99:1, especialmente 10:90 a 90:10, respectivamente. Típicamente la relación está en el intervalo de 75 - 50  $(\text{Ph})_a$ , el resto  $(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$ . En las poliarilsulfonas preferidas, las unidades son:

(I)  $X \text{ Ph SO}_2\text{Ph X Ph SO}_2\text{Ph}$  ("PES") y

(II)  $X (\text{Ph})_a X \text{ Ph SO}_2\text{Ph}$  ("PEES")

donde  $X$  es  $O$  o  $S$  y puede diferir de una unidad a otra; la relación de I a II es (respectivamente) preferiblemente entre 10:90 y 80:20 especialmente entre 10:90 y 55:45, más especialmente entre 25:75 y 50:50, o la relación es entre 20:80 y 70:30, más preferiblemente entre 30:70 y 70:30, lo más preferiblemente entre 35:65 y 65:35.

Las proporciones relativas preferidas de las unidades que se repiten de la poliarilsulfona se pueden expresar en términos del porcentaje en peso de contenido de  $\text{SO}_2$  definido como 100 veces (peso de  $\text{SO}_2$ )/(peso de la unidad que se repite promedio). El contenido de  $\text{SO}_2$  preferido es al menos 22, preferiblemente de 23 a 25%. Cuando  $a = 1$  esto corresponde a una relación PES/PEES de al menos 20:80, preferiblemente en el intervalo de 35:65 a 65:35.

Las proporciones anteriores se refieren solo a las unidades mencionadas. Además de dichas unidades, la poliarilsulfona puede contener hasta 50 en especial hasta 25% molar de otras unidades que se repiten: entonces (si se usan) se aplican los intervalos de contenido de  $\text{SO}_2$  preferidos al polímero entero. Dichas unidades pueden ser, por ejemplo, de la fórmula:



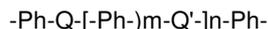
en la que  $A$  es un enlace directo, oxígeno, azufre,  $-\text{CO}-$  o un radical hidrocarbonado divalente. Cuando la poliarilsulfona es el producto de síntesis nucleófila, sus unidades pueden haber derivado, por ejemplo, de uno o más bisfenoles y/o los bistiros o fenol-tiros correspondientes seleccionados de hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo, resorcinol, dihidroxinaftaleno (2,6 y otros isómeros), 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2,2'-di(4-hidroxifenil)propano y -metano.

Si se usa un bis-tiol, se puede formar in situ, es decir, un dihaluro como se describe por ejemplo a continuación, se puede hacer reaccionar con un sulfuro o polisulfuro o tiosulfato alcalino.

Otros ejemplos de dichas unidades adicionales son de la fórmula:



en la que  $Q$  y  $Q'$ , pueden ser iguales o diferentes, son  $\text{CO}$  o  $\text{SO}_2$ ;  $\text{Ar}$  es un radical aromático divalente; y  $n$  es 1, 2 o 3 con la condición de que  $n$  no sea cero cuando  $Q$  es  $\text{SO}_2$ .  $\text{Ar}$  es preferiblemente al menos un radical aromático divalente seleccionado de fenileno, bifenileno o terfenileno. Unidades particulares tienen la fórmula:



donde  $m$  es 1, 2 o 3. Cuando el polímero es el producto de una síntesis nucleofílica, dichas unidades pueden haber derivado de uno o más dihaluros, por ejemplo seleccionados de 4,4'-dihalogenobenzofenona, 4,4'-bis(4-clorofenilsulfonil)bifenilo, 1,4-bis(4-bis(4-halogenobenzoil)benceno y 4,4'-bis(4-halogenobenzoil)bifenilo.

Por supuesto, pueden haber derivado parcialmente de los bisfenoles correspondientes.

El polímero poliaromático puede ser el producto de la síntesis nucleofílica a partir de halogenofenoles y/o halogenotiofenoles. En cualquier síntesis nucleófila, el halógeno es cloro o bromo si se pueden activar por presencia de un catalizador de cobre.

Dicha activación a menudo no es necesaria si el halógeno es activado por un grupo atractor de electrones. En cualquier caso, el fluoruro suele ser más activo que el cloruro. Cualquier síntesis nucleofílica del compuesto poliaromático se lleva

a cabo preferiblemente en presencia de una o más sales de metales alcalinos, tales como KOH, NaOH o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en un exceso molar de hasta el 10% respecto a la cantidad estequiométrica.

5 El polímero se puede caracterizar por un intervalo de MW que se puede definir típicamente por Mn, MW máximo y otros medios, normalmente determinados por RMN y GPC. Preferiblemente, el polímero se selecciona en el intervalo de hasta 70.000, por ejemplo, 9000-60.000 para endurecimiento, y en este caso el peso molecular medio numérico Mn del compuesto poliaromático está adecuadamente en el intervalo de 2000 a 25.000, preferiblemente de 2000 a 20.000, más preferiblemente de 5000 o 7000 a 18.000, lo más preferiblemente de 5000 o 7000 a 15.000.

10 El compuesto poliaromático preferiblemente es de peso molecular relativamente bajo. También contiene preferiblemente grupos químicos en la cadena, colgantes o de terminación de la cadena que son capaces de agruparse para formar complejos de mayor peso molecular a través de enlaces no covalentes con agrupamientos químicos similares o diferentes en el polímero. Estos pueden ser, por ejemplo, enlaces de hidrógeno, fuerzas de London, complejos de transferencia de carga, enlaces iónicos u otros enlaces físicos. Preferiblemente, los enlaces no covalentes son enlaces de hidrógeno o fuerzas de London que se disociarán en solución para regenerar el precursor poliaromático de peso molecular relativamente bajo. El compuesto poliaromático contiene preferiblemente 15 grupos colgantes o de terminación de cadena que reaccionarán químicamente con grupos en la composición de resina termoendurecible para formar enlaces covalentes. Dichos grupos se pueden obtener por una reacción de monómeros o por la conversión posterior del polímero producto antes de o posteriormente al aislamiento. Preferiblemente los grupos son de fórmula:



20 donde A' es un grupo hidrocarbonado divalente, preferiblemente aromático, e Y es un grupo reactivo con grupos epóxido o con agente de curado o con grupos similares en otras moléculas de polímero. Ejemplos de Y son grupos que proporcionan hidrógeno activo, en especial OH, NH<sub>2</sub>, NHR' o -SH, donde R' es un grupo hidrocarbonado que contiene hasta 8 átomos de carbono, o que proporcionan otra reactividad de reticulación en especial epóxido, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, como en vinilo alilo o maleimida, anhídrido, oxazolina y 25 monómeros que contienen saturación. Los grupos terminales preferidos incluyen amina e hidroxilo.

En una ventaja particular de la invención, el polímero del elemento polimérico flexible puede tener peso molecular bajo, pero estar adaptado para reaccionar en el curado para proporcionar el peso molecular mayor requerido para un endurecimiento efectivo o similar, como se describe en el documento en tramitación con el presente GB 0020620.1 cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia. Esto es particularmente ventajoso puesto que 30 alivia aún más los problemas de alta viscosidad. Específicamente, el polímero puede comprender cadenas de al menos un polímero aromático o una mezcla de los mismos junto con al menos un componente de unión de cadenas en donde el al menos un polímero aromático comprende cadenas de polímero de peso molecular medio numérico (Mn) en un primer intervalo de 2000 a 11.000, en especial de 3000 a 9000 y caracterizado por una temperatura de flujo del polímero, y en donde uno del al menos un compuesto poliaromático y el al menos un componente de unión de cadenas 35 comprende al menos un grupo terminal reactivo y el otro comprende al menos dos sitios de unión de grupos terminales reactivos Y, y los sitios de unión de cadena Z se seleccionan de OH, NH<sub>2</sub>, NHR o SH en donde R es un grupo hidrocarbonado que contiene hasta 8 átomos de carbono, epoxi, (met)acrilato, (iso)cianato, éster de isocianato, acetileno o etileno como en vinilo o alilo, maleimida, anhídrido, ácido, oxazolina y monómeros que contienen insaturación caracterizados porque una pluralidad de los grupos terminales están adaptados para reaccionar con los 40 sitios de unión a una temperatura de unión de la cadena superior a la temperatura de flujo del polímero para formar cadenas de polímero conectadas de peso molecular medio numérico (Mn) en un segundo intervalo de 9000 a 60.000, en especial de 11.000 a 25.000, que está por encima del primer intervalo, de naturaleza sustancialmente termoplástica.

La temperatura de flujo se define como la temperatura a la cual el polímero alcanza un estado fluido adecuado para permitir que un grado de movilidad de la cadena de polímero para alinearse él mismo para la reacción. Preferiblemente, 45 la temperatura de flujo corresponde a una temperatura de disolución a la que se disuelve el compuesto poliaromático.

La temperatura de unión de cadenas se define como la temperatura a la cual se inicia la reacción de los extremos de las cadenas de polímero. Preferiblemente, la temperatura de unión de cadenas es más alta que la temperatura de procesamiento de un producto, para eliminar el disolvente y mejorar la humedad del preimpregnado, lo que conduce a un preimpregnado de mejor calidad con características de manipulación más fáciles. Preferiblemente, la temperatura 50 de unión de cadenas corresponde a la temperatura de gelificación o curado.

Los componentes de unión de cadenas se seleccionan preferiblemente de la fórmula



en donde B es una cadena principal de oligómero o polímero o es un hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que incluye opcionalmente heteroátomos N, S, O y similares y está opcionalmente 55 sustituido, o es C, O, S, N o un núcleo de metal de transición o es un enlace simple,

n es un número entero completo seleccionado de 2 a 10.000, preferiblemente de 2 a 8 o de 5 a 500 o de 500 a 10.000.

Por consiguiente, será evidente que es posible la autorreacción entre el polímero terminado en metacrilato y el componente de unión de cadenas o entre el polímero terminado en maleimida y el componente de unión de cadenas o entre el polímero terminado en oxazolona y el componente de unión de cadenas, por ejemplo, y está dentro del alcance de la presente invención.

En una realización preferida, el grupo terminal reactivo es hidroxilo y corresponde a una funcionalidad del sitio de unión que es epoxi, de modo que su reacción produce un enlace  $\beta$ -hidroxioéter en polímeros de mayor peso molecular medio numérico que tienen grupos terminales hidroxilo o epoxi según se desee. Alternativamente, el grupo terminal reactivo es  $\text{NH}_2$  y la funcionalidad del sitio de unión es anhídrido, de modo que su reacción produce un enlace imida en polímeros de mayor peso molecular medio numérico que tienen grupos terminales  $\text{NH}_2$  o anhídrido. Alternativamente, el grupo terminal reactivo es  $\text{NH}_2$  y la funcionalidad del sitio de unión es maleimida. Se pueden usar mezclas de los anteriores para producir una arquitectura mixta que incluye una pluralidad de combinaciones de sitios de unión de grupos terminales reactivos.

Los componentes de unión preferidos incluyen resinas epoxídicas multifuncionales, aminas y en particular triazinas y anhídridos. Las resinas epoxídicas y las aminas adecuadas se seleccionan de las resinas definidas en lo sucesivo para resinas de matriz, y se seleccionan preferiblemente de MY0510, Epikote 828  $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH})\text{CH}_2\text{O Ph}]_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  y la clase Cymel de epóxidos que incluyen Cymel 0510, dianhídrido del ácido benzofenona-tetracarboxílico (BTDA) $[\text{O}(\text{CO})_2\text{Ph}]_2\text{CO}$ , y anhídrido maleico.

Preferiblemente, los elementos flexibles que comprenden dos o más polímeros comprenden una mezcla o copolímero de polímeros amorfos o de polímeros amorfos y semicristalinos. Esto es particularmente ventajoso al permitir la preparación de composiciones multibloque que tienen temperaturas de procesamiento reducidas a la vez que, no obstante, conservan excelentes propiedades del producto, tales como resistencia a disolventes.

El elemento polimérico flexible como se ha definido en lo que antecede se puede preparar por métodos conocidos o novedosos, por ejemplo, que comprenden grabado de pistas o estiramiento mecánico de la masa fundida de resina polimérica, métodos de precipitación en fase tales como inmersión, evaporación, colada con disolvente, métodos térmicos y de humedad o formando el elemento a partir de su precursor monomérico y polimerizando.

Preferiblemente, los elementos en forma de fibras o película se obtienen por extrusión continua de masa fundida de resina sobre bobinas y formando o conformando películas por rotación como se conoce en la técnica de fabricación de productos textiles sintéticos por estirado mecánico con calentamiento, más preferiblemente proporcionando la masa fundida del polímero, estirando en forma elemental, sometiendo a un régimen de calentamiento y estirado mecánico que puede orientar las cadenas de polímeros y hacer que el elemento sea elastómero y predispuesto a la disolución, y enfriando, preferiblemente introduciendo aire a una distancia deseada, por ejemplo, 50 a 500 mm. Preferiblemente, la masa fundida de polímero se estira a través de una cabeza de hilera o similar que proporciona un número deseado de aberturas o ranuras, usando una bomba con velocidad de bomba controlada para una densidad lineal deseada (Tex) de polímero, por ejemplo, hasta 180 Tex.

El elemento se puede preparar a partir de polímero micronizado o no micronizado, gránulos u otro extruido y similares. Preferiblemente, las fibras se preparan como multifilamentos de hasta 20 filamentos poliméricos iguales o diferentes, que se estiran a partir del polímero fundido, se enfrían y opcionalmente se retuercen según se desee, y después se someten a calentamiento y estirado. El multifilamento es más resistente a la rotura, existe un equilibrio entre mayor resistencia y menor flexibilidad en la selección de filamentos y torsiones/metro. La torsión se usa convencionalmente para preparar fibras de costura, para contrarrestar la torsión y rotura natural no deseadas.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona una estructura de soporte o portador para una composición curable que comprende al menos un elemento polimérico flexible como se ha definido en lo que antecede opcionalmente junto con elementos estructurales, preferiblemente fibras de refuerzo, en donde el al menos un elemento polimérico flexible está presente en fase sólida y adaptado para experimentar al menos una transición de fase parcial a fase fluida en contacto con un componente de la matriz de resina de una composición curable en la que el elemento es soluble, a una temperatura que es inferior a la temperatura para el inicio sustancial de gelificación y/o curado del componente curable.

La referencia en el presente documento a una estructura de soporte o portador es a una presentación del elemento polimérico en asociación física, preferiblemente íntima con las fibras de refuerzo, por ejemplo, las fibras de mono o multifilamentos, cintas y/o películas se presentan como las fibras o cintas solas o con fibras de refuerzo en una estructura de soporte o portador que comprende una tela, banda, tejido, no tejido, bobinado, preforma, rejilla, malla, vellón, mecha, preimpregnado, película compuesta o laminar o intercalado o similar o una mezcla de los mismos, o sus presentaciones con puntadas, cosidas, roscadas o similares. Adecuadamente, el elemento polimérico sirve para soportar el o los componentes adicionales de la estructura o para llevar las fibras de refuerzo y/o la matriz de resina, y opcionalmente cualquier componente adicional de una composición curable deseada. La estructura de soporte o

portador pueden estar soportados o portados mutuamente, de modo que el al menos un elemento polimérico flexible es soportado adicionalmente por o portado por las fibras de refuerzo o una matriz de resina adicional.

La referencia en el presente documento a fibras estructurales o de refuerzo es a fibras insolubles como se conoce en la técnica que endurecen los materiales compuestos, tales como fibras de polímeros orgánicos o inorgánicos, carbono, vidrio, óxido inorgánico, carburo, cerámicos o metal y similares.

La estructura de soporte o portador de la invención puede tener cualquier número de presentaciones físicas.

La estructura de soporte o portador puede estar en forma de una preforma como se conoce en la técnica pero en donde el elemento polimérico flexible está presente como fibras o cintas entre las fibras de refuerzo de manera alineada o mal alineada o cosida o como un multifilamento de fibras de polímeros soluble y fibras de refuerzo que pueden trenzarse, hilarse o enrollarse, o está presente como una película colocada contra las fibras de refuerzo y adherida o rizada o asociada físicamente de otra manera con las mismas. Las presentaciones particularmente ventajosas incluyen telas no rizadas de fibra de refuerzo con costuras flexibles de fibras poliméricas, preformas de fibras poliméricas de refuerzo y flexibles alineadas o aleatorias que se pueden coser o perforar o ablandar para conferir unión, u otras configuraciones en las que el elemento polimérico flexible se presenta de manera no uniforme con respecto a la fibra de refuerzo, para conferir localmente propiedades tales como endurecimiento y características similares del polímero flexible, por ejemplo, alrededor de agujeros roscados, aberturas de fijación, paneles de alta tensión y similares.

En el caso de una estructura o portador combinado que comprende el elemento polimérico flexible y fibras de refuerzo continuas, cortas o cortadas, al menos un elemento flexible es una fibra de monofilamento o multifilamento de bajas torsiones/metro superior, opcionalmente cortada a una longitud comparable y simplemente mezclada. En el caso de una estructura o portador tejido o trenzado con las fibras de refuerzo tejidas para producir telas de elementos poliméricos flexibles al 100%, el elemento es monofilamento o multifilamento inferior. Cuando el elemento flexible se usa como puntada, preferiblemente tiene un % de alargamiento menor. En cualquier caso, la estructura o portador se pueden formar en cualquier etapa adecuada en la fabricación de los refuerzos basados en tela. También se puede aplicar después de la fabricación de la tela, por ejemplo, en el caso de que se cree un agujero en las telas ensambladas (preformas) o para coser físicamente piezas multicomponentes, antes de la inyección/infusión de resina.

En una configuración preferida, una estructura de soporte o portador como se define en lo que antecede comprende preferiblemente fibras estructurales, dispuestas de la manera deseada, y un elemento polimérico flexible en forma de fibra en forma de cosido, adaptado para experimentar una transición de fase como se define en lo que antecede de manera que se disperse local o universalmente en la composición curable. Adecuadamente, la estructura de soporte o portador comprende, por lo tanto, una tela en la que las fibras estructurales o la tela se disponen en disposición aleatoria, mono o multiaxial, (co)lineal o (co)planar y las fibras del elemento polimérico flexible están en forma de costuras en forma convencional asegurando la fibra o tela o sus ensamblajes según se desee. Preferiblemente, el cosido comprende hilos superiores e inferiores que fijan las fibras, telas o sus ensamblajes de caras opuestas. La estructura de soporte o portador proporciona costuras que, al menos parcialmente, no dejan rastro, preferiblemente proporciona costuras que no dejan rastro. Adecuadamente, el elemento polimérico flexible se proporciona en una cantidad controlada con referencia a Tex (peso del elemento polimérico flexible en gramos por 1000 m de fibras estructurales), dado por  $Tex_{ipe} = (\% p_{sf} \times \% p_{ipe}) \div Tex_{sf}$ .

Existen una serie de técnicas para coser fibras de refuerzo con costuras de polímero que permanecen in situ después de la composición y el curado. Específicamente:

(i) la colocación de fibra a medida (TFP) para el reforzamiento direccional implica disponer la fibra de refuerzo continua en una dirección deseada y seguir con costuras de polímero, en múltiples capas, de modo que una primera línea cose un solo hilo o mazo de fibra estructural, una redonda posterior cose un hilo o mazo superpuesto de fibra estructural, una ronda posterior cose un hilo o mazo superpuesto adicional, etc., esto en general da malas propiedades mecánicas, teniendo una cara de la tela resultante múltiples rondas de costuras insolubles;

(ii) la creación de dobles de plegado con costuras de modo que se forma una línea de costura a lo largo de una línea de plegado deseada;

(iii) el endurecimiento de costuras, de modo que líneas de costura cruzadas colocadas muy cerca en una capa delgada de tela confieren una mayor rigidez y una mayor planaridad de la tela;

(iv) el ensamblaje de costuras en el que una tela que se va a orientar, por ejemplo, perpendicular a una segunda tela, se cose en el sitio;

(v) el cosido de tela no rizada (NCF) en el que capas de tela cruzadas se cosen sin apretar, para dar una superficie lisa, si la tensión de la puntada es demasiado alta, el bucle de la superficie de la puntada puede, no obstante, rizar la

tela en la dirección del espesor, además, la puntada se puede detectar erróneamente como un defecto en la prueba no destructiva, lo que hace que la prueba no sea fiable; y

5 (vi) el cosido a través del espesor (TTF) a través de la región interlaminar de un material compuesto con costura de fibra de Kevlar que se ha envuelto con, por ejemplo, fibra de poliéster, haciendo que la puntada de Kevlar sea flexible, fortaleciendo la región interlaminar y reduciendo la probabilidad de delaminación.

10 En una ventaja particular de la presente invención, se pueden proporcionar todos los métodos de cosido conocidos anteriores usando el elemento polimérico flexible en forma de fibra soluble, de manera convencional. Sin embargo, el cosido está adaptado para disolverse al calentar al comienzo del ciclo de curado y dispersarse por toda la tela, seguido inmediatamente de curado. Esta dispersión evita el deterioro de las propiedades mecánicas y, en la mayoría de los casos, mejora las propiedades mecánicas por una mejor distribución de, por ejemplo, el polímero de endurecimiento derivado del cosido disuelto. Por consiguiente, en una realización preferida, la invención proporciona una estructura de soporte o portador que comprende la disposición y el cosido mencionadas anteriormente, específicamente la invención proporciona costuras que no dejan rastro.

15 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una estructura de soporte o portador como se define en lo que antecede que comprende proporcionar al menos un elemento polimérico flexible, y proporcionar fibras de refuerzo como se define en lo que antecede y combinarlos de manera que se proporcione una asociación física de los mismos. La combinación para proporcionar una asociación íntima física puede ser por métodos conocidos en la técnica de los productos textiles, por ejemplo, cosiendo, tricotando, engarzando, perforando, tejiendo (unidireccional), trenzando, bobinando, (inter) engranando, combinando, alineando, retorciendo, 20 enrollando, anudando, enhebrado y similares.

Se puede preparar una estructura de soporte o portador de manera continua, por ejemplo, como un rollo de tela que se puede adaptar cosiendo y tejiendo de la manera deseada, por ejemplo, cosiendo de manera cruzada para evitar la distorsión de la tela en el manejo, proporcionando dobleces de plegamiento, reforzamiento direccional y similares.

25 Las fibras estructurales como se definen en lo que antecede pueden ser cortas o cortadas típicamente de una longitud media de fibra no mayor de 2 cm, por ejemplo aproximadamente 6 mm. Alternativamente, y preferiblemente, las fibras son continuas y pueden ser, por ejemplo, fibras dispuestas unidireccionalmente o una tela tejida, es decir, el material compuesto comprende un preimpregnado. Se pueden usar combinaciones tanto de fibras cortas y/o cortadas como de fibras continuas. Las fibras pueden estar encoladas o no encoladas. Las fibras de refuerzo se pueden añadir típicamente en una concentración de 5 a 35, preferiblemente al menos 20% en peso. Para aplicaciones estructurales, 30 se prefiere usar fibra continua, por ejemplo vidrio o carbono, especialmente de 30 a 70, más especialmente de 50 a 70% en volumen.

35 La fibra puede ser orgánica, especialmente de polímeros rígidos como la poliparafenileno tereftalamida, o inorgánica. Entre las fibras inorgánicas se pueden usar fibras de vidrio tales como "E" o "S", o alúmina, circonia, carburo de silicio, otros compuestos cerámicos o metales. Una fibra de refuerzo muy adecuada es el carbono, especialmente como grafito. Las fibras de grafito que se ha encontrado que son especialmente útiles en la invención son las suministradas por Amoco bajo las designaciones comerciales T650-35, T650-42 y T300; las suministrados por Toray con la designación comercial T800-HB; y las suministradas por Hercules bajo las designaciones comerciales AS4, AU4, IM 8 e IM 7, y fibras HTA y HTS.

40 La fibra orgánica o de carbono preferiblemente no está encolada o está encolada con un material que es compatible con la composición de acuerdo con la invención, en el sentido de ser soluble en la composición de precursor líquida sin reacción adversa o de unión tanto a la fibra como a la composición termoestable/termoplástica de acuerdo con la invención. En particular, las fibras de carbono o grafito no están encoladas o están encoladas con precursor de resina epoxídica. La fibra inorgánica se encola preferiblemente con un material que se une tanto a la fibra como a la composición polimérica; ejemplos son los agentes de acoplamiento de organosilano aplicados a la fibra de vidrio.

45 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona una composición curable que comprende un elemento polimérico flexible o una estructura de soporte o portador como se ha definido en lo que antecede y una matriz de resina curable, junto con fibras de refuerzo, y catalizadores, agentes de curado, aditivos tales como cargas y similares adicionales opcionales.

50 Se selecciona una resina de matriz del grupo que consiste en una resina epoxídica, una resina de polimerización por adición, especialmente una resina de bis-maleimida, una resina de condensación de formaldehído, especialmente una resina de formaldehído-fenol, una resina de cianato, una resina de isocianato, una resina fenólica y mezclas de dos o más de las mismas, y es preferiblemente una resina epoxídica derivada del derivado mono o poliglicidilo de uno o más del grupo de compuestos que consisten en diaminas aromáticas, aminas monoprimary aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, poli(ácidos carboxílicos), resina de éster de cianato, bencimidazol, 55 poliestirilpiridina, poliimida o resina fenólica y similares, o mezclas de los mismos. Ejemplos de resina de polimerización

por adición son acrílicos, vinilos, bis-maleimidados y poliésteres insaturados. Ejemplos de resinas de condensación de formaldehído son urea, melamina y fenoles.

Más preferiblemente, la resina de la matriz termoendurecible comprende al menos un precursor de resina epoxídica, éster de cianato o fenólica, que es líquido a temperatura ambiente, por ejemplo como se describe en los documentos EP-A-0311349, EP-A-0365168, EP-A-91310167.1 o en PCT/GB95/01303. Preferiblemente, la termoestable es una resina epoxídica o de éster cianato o una mezcla de las mismas.

Se puede seleccionar una resina epoxídica de N,N,N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (p. ej., "MY 9663", "MY 720" o "MY 721" vendida por Ciba-Geigy) viscosidad 10-20 Pa.s a 50°C; (MY 721 es una versión de menor viscosidad de MY 720 y está diseñada para temperaturas de uso más altas); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (p. ej., Epon 1071 vendido por Shell Chemical Co.) viscosidad 18 - 22 Poise a 110°C; N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno, (p. ej., Epon 1072 vendido por Shell Chemical Co.) viscosidad 30 - 40 Poise a 110°C; éteres de triglicidilo de p-aminofenol (p. ej., "MY 0510" vendido por Ciba-Geigy), viscosidad 0,55 - 0,85 Pa.s a 25°C; preferiblemente de viscosidad 8 - 20 Pa a 25°C; preferiblemente estos constituyen al menos 25% de los componentes epoxídicos usados; éteres de diglicidilo de materiales basados en bisfenol A tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (p. ej., "DE R 661" vendido por Dow, o "Epikote 828" vendido por Shell), y resinas Novolak preferiblemente de viscosidad 8 - 20 Pa.s a 25°C; éteres de glicidilo de resinas de fenol Novolak p. ej., "DEN 431" o "DEN 438" vendidas por Dow), variedades en la clase de baja viscosidad, las cuales se prefieren para hacer composiciones de acuerdo con la invención; 1,2-ftalato de diglicidilo, p. ej. GLY CEL A-100; derivado de diglicidilo de dihidroxifenilmetano (Bisfenol F) (p. ej., "PY 306" vendido por Ciba Geigy) que está en la clase de baja viscosidad. Otros precursores de resina epoxídica incluyen los cicloalifáticos tales como 3',4'-epoxiciclohexil-3,4'-epoxiciclohexanocarboxilato (por ejemplo, "CY 179" vendido por Ciba Geigy) y aquellos en el espectro de "Baquelita" de Union Carbide Corporation.

Una resina de éster de cianato se puede seleccionar de uno o más compuestos de fórmula general  $\text{NCOAr}(\text{YxArm})\text{qOCN}$  y oligómeros y/o poli(ésteres de cianato) y combinaciones de los mismos en donde Ar es un grupo aromático individual o condensado o grupos aromáticos sustituidos y combinaciones de los mismos y entre ellos un núcleo unido en la posición orto, meta y/o para y  $x = 0$  hasta 2 y  $m$  y  $q = 0$  a 5 independientemente. Y es una unidad de enlace seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, carbonilo, azufre, óxidos de azufre, enlace químico, aromático unido en posiciones orto, meta y/o para y/o  $\text{CR}_2$  en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son hidrógeno, alcanos halogenados, tales como los alcanos fluorados y/o las unidades aromáticas sustituidas y/o hidrocarbonadas en donde dichas unidades hidrocarbonadas están unidas de forma individual o múltiple y consisten en hasta 20 átomos de carbono para cada  $\text{R}_1$  y/o  $\text{R}_2$  y  $\text{P}(\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}'_4 \text{R}_5)$  en donde  $\text{R}_3$  es alquilo, arilalcoxi o hidroxilo,  $\text{R}'_4$  puede ser igual a  $\text{R}_4$  y un oxígeno unido individualmente o enlace químico y  $\text{R}_5$  es oxígeno con doble enlace o enlace químico o  $\text{Si}(\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}'_4 \text{R}_6)$  en donde  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}'_4$  se definen como en  $\text{P}(\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}'_4 \text{R}_5)$  antes y  $\text{R}_6$  se define similar al  $\text{R}_3$  anterior. Los ésteres de cianato disponibles en el comercio incluyen ésteres de cianato de Novolaks derivados de fenol/formaldehído o sus derivados de dicitropentadieno, un ejemplo de los cuales es XU71787 vendido por Dow Chemical Company, y ésteres de cianato de baja viscosidad como L10 (Lonza, Ciba-Geigy, derivado de bisfenol).

Se puede seleccionar una resina fenólica de cualquier resina de condensación de aldehídos derivada de aldehídos tales como metanal, etanal, benzaldehído o furfuraldehído y fenoles tales como fenol, cresoles, fenoles dihidricos, clorofenoles y alquil  $\text{C}_{1-9}$ -fenoles, tales como fenol, 3- y 4-cresol (1-metil, 3- y 4-hidroxibenceno), catecol (2-hidroxifenol), resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) y quinol (1,4-dihidroxibenceno). Preferiblemente las resinas fenólicas comprenden cresol y fenoles novolak.

Las resinas de bismaleimida adecuadas son resinas curables por calor que contienen el grupo maleimido como la funcionalidad reactiva. El término bismaleimida como se usa en el presente documento incluye mono-, bis-, tris-, tetrakis- y superiores maleimidados funcionales y sus mezclas también, a menos que se indique lo contrario. Se prefieren las resinas de bismaleimida con una funcionalidad promedio de aproximadamente dos. Las resinas de bismaleimida así definidas se preparan por reacción de anhídrido maleico o un anhídrido maleico sustituido tal como anhídrido metilmaleico, con una di- o poliamina aromática o alifática. Se pueden encontrar ejemplos de las síntesis, por ejemplo en las patentes de EE.UU. N° 3.018.290, 3.018.292, 3.627.780, 3.770.691 y 3.839.358. También son útiles las resinas de nadicimida estrechamente relacionadas, preparadas de forma análoga a partir de una di- o poliamina pero en donde el anhídrido maleico se sustituye por un producto de reacción de Diels-Alder de anhídrido maleico o un anhídrido maleico sustituido con un dieno tal como ciclopentadieno. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término bismaleimida incluirá las resinas de nadicimida.

Los precursores de di- o poliamina preferidos incluyen diaminas alifáticas y aromáticas. Las diaminas alifáticas pueden ser de cadena lineal, ramificada o cíclica, y pueden contener heteroátomos. Se pueden encontrar muchos ejemplos de dichas diaminas alifáticas en las referencias citadas anteriormente. Las diaminas alifáticas especialmente preferidas son hexanodiamina, octanodiamina, decanodiamina, dodecanodiamina y trimetilhexanodiamina.

Las diaminas aromáticas pueden ser mononucleares o polinucleares, y también pueden contener sistemas de anillos condensados. Las diaminas aromáticas preferidas son las fenilenodiaminas; las toluenodiaminas; las diversas

metilendianilinas, en particular la 4,4'-metilendianilina; las naftalenodiaminas; los diversos oligómeros de poliarileno terminados en amino correspondientes o análogos a la fórmula  $H_2N-Ar[X-Ar]_nNH_2$ , en donde cada Ar puede ser individualmente un radical arileno mono o polinuclear, cada X puede ser individualmente -O-, -S-, -CO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-, alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> halogenado, alquilenoxi inferior C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arilenoxi, polioxialquileo o polioxiarileno, y en donde n es un número entero de aproximadamente 1 a 10; y di- y polisiloxanos terminados en aminoalquilo primario.

Son particularmente útiles las mezclas de resinas "eutéticas" de bismaleimida que contienen varias bismaleimidias. Dichas mezclas generalmente tienen puntos de fusión que son considerablemente más bajos que las bismaleimidias individuales. Se pueden encontrar ejemplos de dichas mezclas en las patentes de EE.UU. N° 4.413.107 y 4.377.657. Varias de estas mezclas eutéticas están disponibles en el mercado.

Preferiblemente, el elemento polimérico flexible y la matriz de disolución se seleccionan como una "pareja de disolución" que proporciona no solo disolución en el tiempo y temperatura deseados, sino también una buena inyección de la matriz, dispersión, morfología tal como separación de fases y dispersión sin dejar rastro si se desea, y similares. Las parejas de disolución adecuadas incluyen una resina de la matriz de baja viscosidad para una buena inyección y disolución rápida, y compatibilidad de la resina de la matriz y resina del elemento. Alternativa o adicionalmente, se pueden usar resinas menos compatibles si se desea introducir separación de fases para propiedades mecánicas mejoradas. Se pueden usar combinaciones de resinas de diferente viscosidad, contribuyendo cada una con varias de las propiedades anteriores cuando estas no son proporcionadas por una sola resina.

En la composición curable, el elemento polimérico flexible puede estar presente como fibras en forma de un preimpregnado con la resina de la matriz de manera conocida, como una película en forma de un intercalado con la película de matriz o como una película porosa o espumada impregnada con resina de la matriz o similar.

La presente invención tiene una ventaja particular en el caso de que el elemento polimérico flexible comprenda en la fase fluida un polímero altamente viscoso o un precursor del mismo. La composición curable comprende preferiblemente al menos una resina de matriz termoestable curable como se ha definido en lo que antecede y opcionalmente al menos una resina de matriz termoplástica.

Dichas composiciones confieren propiedades beneficiosas mejoradas al producto final, de modo que los materiales compuestos se pueden proporcionar para una especificación superior. Tradicionalmente, esto se puede lograr simplemente incorporando aditivos o aumentando la cantidad de un componente. Sin embargo, ha demostrado ser problemático aumentar la cantidad de resinas de alta viscosidad más allá de una cantidad limitante a la que ya no es posible lograr una mezcla de alta calidad con los componentes de composición adicionales, y muchas propiedades de dichas resinas no pueden ser conferidas por otros materiales o aditivos. Este es particularmente el caso de las resinas termoplásticas viscosas, en la preparación de materiales de ingeniería de alta resistencia y bajo peso.

En el caso de que la matriz de resina incluya al menos una resina termoplástica, la composición curable proporciona niveles elevados de polímero termoplástico de modo que la resina termoplástica está presente en una primera cantidad en fase fluida como un componente de matriz y adicionalmente está presente en una segunda cantidad en la forma de al menos un elemento polimérico flexible en fase sólida.

Preferiblemente, el componente de resina termoplástica comprende al menos un polímero termoplástico y puede ser una mezcla de polímeros termoplásticos en la primera o segunda cantidad o el mismo o diferente polímero termoplástico en la primera y segunda cantidad.

El componente de resina termoplástica puede estar presente en cualquier cantidad adecuada. Preferiblemente, el componente de resina termoplástica está presente en la primera cantidad de fase fluida de 1% en peso hasta esa cantidad que se puede mezclar con la resina de la matriz y/o impregnar en las fibras de refuerzo, preferiblemente de 1% en peso a 15% en peso, más preferiblemente de 5% en peso a 12,5% en peso; y está presente en una segunda cantidad en fase sólida de 1% en peso a cualquier cantidad deseada que sea adecuada para el propósito deseado, preferiblemente de 1% en peso a 50% en peso, más preferiblemente de 5% en peso a 30% en peso, lo más preferiblemente de 5% en peso a 20% en peso. Por consiguiente, la composición de la invención puede comprender el componente de resina termoplástica en una cantidad total de 2% en peso a 65% en peso de la composición.

La naturaleza sorprendente de esta realización de la presente invención deriva del hecho de que se ha descubierto que se pueden proporcionar niveles elevados de un componente de resina termoplástica o similar en una composición proporcionando una parte del mismo en forma de un elemento polimérico flexible tal como una fibra, película o similar que es capaz de disolverse en una matriz de resina, de modo que se puede combinar de manera uniforme y controlable en una composición curable y dispersarse uniformemente por medio de una transición de fase al menos parcial como se ha definido en lo que antecede para proporcionar una mezcla polimérica que tiene las propiedades deseadas.

Además, es sorprendente que dichos elementos poliméricos que previamente se ha encontrado que pueden experimentar una transición de fase en una matriz de resina termoestable sean capaces de experimentar transición

de fase en una matriz de resina que contiene termoplástico, específicamente una matriz de resina termoplástica-termoestable. Además, es sorprendente que los materiales compuestos que comprenden niveles elevados de un componente de resina termoplástica obtenido de esta manera presenten propiedades mejoradas como resultado del contenido termoplástico elevado.

- 5 Un agente de curado se selecciona adecuadamente de cualquier agente de curado termoestable conocido, por ejemplo agentes de curado epoxídicos, como se describe en los documentos EP-A-0311349, EPA 91310167.1, EP-A-0365168 o en PCT/GB95/01303, que se incorporan en el presente documento como referencia, tal como un compuesto amino que tiene un peso molecular de hasta 500 por grupo amino, por ejemplo una amina aromática o un derivado de guanidina. Ejemplos particulares son 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona (disponible como "DDS" de fuentes comerciales), metilenodianilina, bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (disponible como EPON 1062 de Shell Chemical Co); bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (disponible como EPON 1061 de Shell Chemical Co); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea, p. ej. Monuron; 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea, p. ej. Diuron y dicianodiamida (disponible como "Amicure CG 1200 de Pacific Anchor Chemical). Se pueden usar si se desea otros agentes de curado epoxídicos convencionales tales como diaminas alifáticas, amidas, anhídridos de ácido carboxílico, ácidos carboxílicos y los fenoles. Si se usa una resina fenólica novolak como el componente termoestable principal, se usa típicamente un generador de formaldehído tal como hexametilenotetraamina (HMT) como un agente de curado.

En una realización preferida de la invención, el elemento polimérico flexible comprende un polímero poliaromático y la composición curable comprende adicionalmente un catalizador para el polímero poliaromático. En este caso, el catalizador de curado empleado comprende preferiblemente un ácido de Lewis que tiene funcionalidad amina, en lugar de además de los catalizadores convencionales, como se describe en el documento en tramitación junto con el presente GB 0002145.1, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia. Preferiblemente el catalizador es de la fórmula:



Donde LX<sub>n</sub> es un ácido de Lewis y R es una amina. Preferiblemente, L se selecciona de los Grupos IIb, IIIb, VIII de la Tabla Periódica de los Elementos y X es halógeno.

Los catalizadores preferidos incluyen BF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, ZnF<sub>2</sub> como componente ácido de Lewis y amina alifática o aromática primaria o secundaria tal como monoetilamina (mea), dimetilamina (dma), bencilamina (bea) o piperidina.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición curable como se ha definido en lo que antecede como se conoce en la técnica que comprende poner en contacto un elemento polimérico flexible o una estructura de soporte o portador como se ha definido en lo que antecede con matriz de resina por ejemplo por intercalado impregnación, inyección o infusión, mezclado y similares.

La composición después se puede disponer con otras partes componentes, tales como fibras de refuerzo para proporcionar la composición curable, u otras partes de material compuesto tales como metal o polímero u otros cuerpos o estructuras antes del curado de manera conocida.

Las aplicaciones particulares en las que el elemento polimérico flexible de la invención, como se ha definido en lo que antecede, encuentra aplicación se describen ahora como un ejemplo no limitante.

Las composiciones curables de esta presente invención encuentran utilidad en la producción de telas que pueden estar compuestas de una combinación del polímero derivado del elemento polimérico flexible con otros polímeros de matriz de resina, tales como poliésteres de alto peso molecular, poliamidas, p. ej. náilon, etc., que se usan para formar "rejillas" típicas de la industria de los materiales compuestos. Estas "rejillas" no son películas completas, sino que tienen estructuras de tejido abierto y, como tales, se pueden usar para que actúen como portadores para componentes de resina adhesiva. La combinación de "rejilla" y componentes de resina se denominan entonces películas adhesivas. Dichas películas se pueden usar para unir estructuras de material compuesto entre sí, así como material compuesto a estructuras metálicas. El elemento polimérico flexible, tal como fibras solubles, como parte de la "rejilla" se disolverá a medida que el adhesivo se cure y después se producirá la separación de fases para producir la morfología predeterminada elegida. Esto mejorará las propiedades de adherencia de la resina a las superficies del sustrato así como aumentará las propiedades de cohesión de la resina. La elección adecuada del elemento polimérico flexible también puede conducir a mejoras en la resistencia ambiental de la unión adhesiva.

Se puede encontrar otra utilidad para estas llamadas "rejillas" como intercalados para introducir termoplásticos en la región interlamina de preimpregnados convencionales. Las rejillas también se pueden usar en preformas secas donde la estructura de tejido abierta permite que la inyección/infusión de las resinas termoendurecibles ocurra en toda la preforma. Esto es diferente a la inclusión de películas continuas que actúan como obstrucciones al flujo de resina que a su vez puede conducir a la porosidad y a un bajo rendimiento mecánico y ambiental.

La presente invención también encuentra utilidad en el área de los materiales de moldeo en los que se pueden añadir el(los) elemento(s) polimérico(s) flexible(s) a una formulación de compuesto de moldeo en forma de fibras cortadas. Las fibras están diseñadas para permanecer intactas, es decir, insolubles a medida que el compuesto de moldeo viaja a través de una máquina de moldeo por inyección. Esto significa que la viscosidad del compuesto de moldeo en general será menor y requerirá temperaturas y presiones más bajas con el fin de procesar la resina de moldeo. También puede significar que se pueden añadir a la resina otros aditivos, como cargas y retardantes de llama, sin un efecto demasiado perjudicial sobre la viscosidad del compuesto de moldeo.

Otra utilidad para esta invención está en el campo de las películas continuas de resina. Las fibras solubles pueden estar en una forma continua o discontinua y mezcladas con una variedad de resinas termoestables con el fin de dispersar las fibras. Dichos productos de película se pueden usar y aplicar en la superficie o entre capas del refuerzo estructural principal.

Otra utilidad para esta invención es la producción de películas continuas de polímero puro que se pueden usar tal como se fabrican o modificar adicionalmente para adaptarse a una aplicación particular.

Las fibras solubles y cualquier fibra de refuerzo usada en la invención se incorporan con la matriz de resina en cualquier etapa adecuada del procedimiento.

Una composición curable que comprende resina de matriz que opcionalmente contiene algo de disolvente volátil se puede poner en contacto con el elemento flexible por una variedad de técnicas, que incluyen impregnación, inyección, infusión y similares. Una película de polímero flexible se puede espumar mediante evaporación instantánea del disolvente, con la posterior impregnación para formar una película de material compuesto, que lleva por ejemplo una resina adhesiva, o se pueden proporcionar películas multilaminares usando técnicas conocidas.

La inyección puede ser a temperatura ambiente o elevada menor que la temperatura de disolución como se conoce en la técnica, adecuadamente en el intervalo de temperatura ambiente a 100°C, preferiblemente de temperatura ambiente a 75°C para conferir una viscosidad adecuada a la resina. La inyección se puede hacer en forma de preimpregnado o preforma conocida usando una bolsa, mandril y/o molde y opcionalmente usando canales o similares para ayudar al flujo como se conoce en la técnica. Los tiempos de inyección están adecuadamente en el intervalo de 2 a 300 minutos, preferiblemente de 2 a 120 minutos, por ejemplo de 2 a 30 minutos.

Preferiblemente, una composición reforzada con fibra se hace haciendo pasar fibra esencialmente continua en contacto con dicha composición de resina. El agente de refuerzo fibroso impregnado resultante se puede usar solo o junto con otros materiales, por ejemplo, una cantidad adicional del mismo o diferente precursor o mezcla de polímero o resina, para formar un artículo conformado. Esta técnica se describe con más detalle en los documentos EP-A-56703, 102158 y 102159.

Un procedimiento adicional comprende conformar una composición de resina de matriz curada de forma incompleta en una película por, por ejemplo, moldeo por compresión, extrusión, moldeo de fundido o moldeo en banda, laminación de dichas películas con un agente de refuerzo fibroso y fibras termoplásticas en forma de, por ejemplo, un fieltro no tejido de fibras relativamente cortas, una tela tejida o fibra esencialmente continua en condiciones de temperatura y presión suficientes para hacer que la mezcla fluya e impregne las fibras y cure el laminado resultante.

Las capas de agente de refuerzo fibroso impregnado, en especial cuando se hacen por el procedimiento de uno o más de los documentos EP-A 56703, 102158, 102159 que además contienen fibras termoplásticas se pueden laminar juntas por calor y presión, por ejemplo, en autoclave, moldeo por vacío o compresión o por rodillos calentados, a una temperatura superior a la temperatura de curado de la resina termoestable o, si el curado ya ha tenido lugar, por encima de la temperatura de transición vítrea de la mezcla, convenientemente al menos 180°C y típicamente hasta 200°C, y a una presión en particular superior a 1 bar, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 bar.

El laminado de múltiples capas resultante puede ser anisótropo en el que las fibras son continuas y unidireccionales, orientadas esencialmente paralelas entre sí, o cuasi-isótropas en cada capa de las cuales las fibras están orientadas en un ángulo, convenientemente de 45° como en la mayoría de las laminados cuasi-isótropos pero posiblemente, por ejemplo, 30° o 60° o 90° o intermedio, respecto a los de las capas superiores e inferiores. Se pueden usar orientaciones intermedias entre anisótropas y cuasi-isótropas, y laminados combinados. Los laminados adecuados contienen al menos 4, preferiblemente al menos 8 capas. El número de capas depende de la aplicación del laminado, por ejemplo, la resistencia requerida, y pueden ser deseables laminados que contienen 32 o incluso más, por ejemplo varios cientos de capas. Las fibras tejidas son un ejemplo de cuasi-isótropo o intermedio entre anisótropo y cuasi-isótropo.

Alternativa o adicionalmente, el laminado puede ser de una o múltiples capas e incluir refuerzo direccional con una o más fibras de refuerzo sobrepuestas, cosidas en el sitio con la fibra soluble (TFP). Los laminados se pueden ensamblar de manera conformada, por ejemplo, 2 telas se pueden orientar en ángulos rectos entre sí para formar puntales y similares, y coserlos en su lugar con fibra soluble.

- 5 Preferiblemente, una composición curable proporcionada de acuerdo con la invención es una composición moldeada líquida obtenida por un método de moldeo líquido como se conoce en la técnica en donde un elemento polimérico flexible o una estructura de soporte o portador como se ha definido en lo que antecede que comprende fibras de refuerzo (en seco) y al menos uno elemento polimérico flexible se coloca en una bolsa, molde o herramienta para proporcionar una preforma y la resina matriz se inyecta/infunde directamente en las fibras y el elemento combinados.
- 10 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para el curado de una composición curable que comprende proporcionar la composición como se define en lo que antecede, proporcionar componentes adicionales que incluyen otros componentes de matriz de refuerzo, aditivos y similares, someterlos a temperatura elevada durante un periodo adecuado para la transición de fase del elemento polimérico flexible, y someterlos a una temperatura elevada adicional durante un periodo adecuado para gelificar y/o curar el componente curable, y el curado del mismo para proporcionar un material compuesto curado.
- Se puede incorporar refuerzo de fibra o matriz de resina adicional con la estructura de soporte antes de su curado.
- 15 La preforma preferiblemente se forma, inyecta/infunde y cura por técnicas de procesamiento tales como moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión de resina líquida (LRI), herramientas flexibles de infusión de resina (RIFT), moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM), infusión de película de resina (RFI) y similares, como se ha mencionado en lo que antecede.
- Adecuadamente, el procedimiento incluye una etapa preliminar de infusión de matriz de resina adicional a presión reducida, seguida de una etapa de desgasificación que extrae el aire para reducir los huecos. Tradicionalmente, la desgasificación se lleva a cabo a presión elevada.
- 20 Sin embargo, en una ventaja particular de la invención, se ha encontrado que la desgasificación se puede llevar a cabo a presión ambiente o reducida sin formación de huecos con el uso de una estructura de soporte o portador particular como se define en lo que antecede en donde fibras de dos diámetros diferentes se disponen en disposición coalineada creando canales entre ellos, lo que ayuda al flujo de aire. En este caso, el panel se puede infundir, desgasificar y curar usando técnicas de RIFT o VARTM, tales como el envasado al vacío, sin la necesidad de aplicar una presión externa de un autoclave en la superficie de la bolsa.
- 25 En este caso, la estructura de soporte o portador comprende fibras solubles alineadas, y opcionalmente adicionalmente estructurales, de dos diámetros medios distintos. Adecuadamente, la estructura de soporte o portador comprende, por lo tanto, una tela multiaxial en la que las fibras de un primer diámetro que pueden ser solubles o estructurales, se disponen en disposición colineal con fibras de mayor diámetro, coalineadas a lo largo de las primeras fibras, creando así canales longitudinales en toda la composición.
- 30 Las primeras fibras son normalmente fibras estructurales, pero opcionalmente la realización de esta invención comprende una estructura de soporte o portador que tiene fibras solubles de dos diámetros, de modo que se crean canales entre ellas, disolviéndose algunas o todas las fibras en el curado para dar un panel de material compuesto o resina pura de 0% de huecos.
- 35 Sorprendentemente, se ha encontrado que en la estructura de soporte o portador de esta realización, los elementos poliméricos flexibles en forma de fibra permanecen en forma de fibra en las etapas iniciales de desgasificación, a presión ambiental o reducida y extraen aire del panel después de lo cual las fibras se disuelven y dispersan sin dejar rastro permitiendo que los componentes de la fase fluida se compacten, sin presión externa aplicada, antes del inicio de la gelificación y el curado. Si se aplica presión externa, el rendimiento simplemente se mejora, sin embargo, es una ventaja particular que esta configuración permite por primera vez curar paneles grandes sin la necesidad de un autoclave o similar.
- 40 Las fibras solubles adecuadas están presentes en una cantidad de 2 a 50% en peso, preferiblemente de 2 a 40% en peso, más preferiblemente de 4 a 16% en peso en esta realización. Adecuadamente, la fibra soluble está presente como multifilamento de Tex 30-160, dispuesta contra fibra estructural de diámetro de 5 a 10 micrómetros, p. ej. 6 o 7 micrómetros.
- 45 Además, la configuración tiene ventajas durante la etapa de infusión de resina, de modo que los canales ayudan a una infusión rápida y uniforme en todo el panel.
- En una ventaja adicional, esta configuración proporciona una infusión mejorada con excelente control del frente de flujo de resina
- 50 Adecuadamente, el procedimiento de la invención comprende someter a temperatura elevada en el intervalo de hasta 300°C, por ejemplo, de 60 a 200°C, más preferiblemente de 75 a 150°C durante un periodo de hasta 45 minutos, preferiblemente de 0,5 a 35 minutos para efectuar la transición de fase. Las temperaturas en el intervalo de 100-150°C son particularmente adecuadas para la transición de fase de elementos poliméricos flexibles fácilmente solubles, por

- ejemplo, de bajo MW, presentes en concentración fácilmente soluble en un disolvente componente curable efectivo, y en el intervalo de 150°C a 300°C para elementos poliméricos flexibles menos fácilmente solubles. La temperatura elevada adecuada se selecciona en un intervalo deseado para efectuar la transición de fase en un tiempo deseado, por ejemplo, un elemento polimérico flexible dado se puede someter a temperatura elevada en el intervalo de 135 a 170°C durante 2-10 minutos, de 125 a 135°C durante 5-30 minutos o de 105 a 125°C durante 10-40 minutos.
- 5 La transición de fase puede ser a presión ambiente o elevada, correspondiente a las condiciones deseadas de inyección, desgasificación y curado.
- El procedimiento incluye someter a una temperatura elevada adicional después de la transición de fase para producir el inicio de gelificación o curado. La gelificación puede ser a una temperatura en el intervalo correspondiente al precurado de manera conocida. A la gelificación le sigue preferiblemente el curado a temperatura elevada adicional, o la composición gelificada se puede enfriar para un curado posterior, por ejemplo, si el gel o el curado es en un autoclave o molde, la composición se puede retirar del autoclave o molde y se puede continuar el curado a presión ambiente en horno normal.
- 10 La gelificación o curado se lleva a cabo adecuadamente por medios conocidos como temperatura y presión elevadas durante un periodo adecuado, que incluye aumento de temperatura y retención según se desee. Un ciclo de gelificación o curado adecuado corresponde al de una composición convencional que comprende los mismos tipos y cantidades de componentes y se hace referencia a la descripción y al ejemplo que ilustra el cálculo de la cantidad de elemento polimérico flexible presente en la composición.
- 15 Preferiblemente el curado es a una temperatura en el intervalo de 180 a 400°C durante 1-4 horas, por ejemplo. Adicionalmente, el procedimiento puede incluir post curado en condiciones adecuadas para mejorar propiedades tales como la Tg y similares.
- El gelificado o curado puede ser con el uso de catalizadores como se define en lo que antecede, de modo que el aumento de temperatura produce la activación, y el enfriamiento por debajo de la temperatura de activación detiene el curado.
- 20 El procedimiento se puede controlar en tiempo real, pero preferiblemente se determina previamente un tiempo y temperatura de reacción adecuados para una composición dada, por ejemplo preparando muestras y analizando la disolución y dispersión después de completar la gelificación o curado, por ejemplo mediante el uso de espectroscopía Raman o similares.
- 25 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un kit de partes que comprende un elemento polimérico flexible como se ha definido en lo que antecede, una matriz de resina de pareja de disolución adecuada para disolver el elemento flexible y fibra de refuerzo opcional como una estructura de soporte o portador o como componentes separados, junto con cualquier fibra de refuerzo, matriz, monómeros o polímeros, agentes de curado y similares adicionales.
- 30 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un material compuesto o cuerpo de resina curado que comprende resina de matriz curada y fibras estructurales opcionales, y polímero curado disperso derivado de elementos poliméricos flexibles solubles como se ha definido en lo que antecede, en una fase común o fase separada de la resina de la matriz.
- 35 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para seleccionar o mezclar una matriz de resina adecuada para ayudar a disolver un elemento polimérico flexible como se ha definido en lo que antecede, con referencia a clase, tipo molecular y similares. Cuanto mayor es el peso molecular del polímero, mayor es el efecto de compatibilidad o disolución necesario de una matriz de resina de pareja de disolución, por ejemplo, los epóxidos polifuncionales son más efectivos que los mono o difuncionales, y los fenólicos más efectivos que los ésteres de cianato o BMI.
- 40 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona una estructura conformada compleja preparada sin el uso de un molde, que comprende secciones ensambladas en las que el elemento polimérico flexible se usa como se define en lo que antecede como tejido y/o cosido para conferir propiedades mecánicas y/o conferir planaridad, dobleces de plegado, refuerzos para bisagras y agujeros roscados, refuerzo direccional y similares y para el ensamblaje, y las secciones se ensamblan usando el elemento polimérico flexible como cosido para mantener la estructura en su lugar durante la inyección de resina. Las estructuras particulares que se pueden proporcionar incluyen preformas de forma de red y paneles ensamblados para usar en aplicaciones aeroespaciales, automotrices, marinas, de energía eólica y similares.
- 45 En un aspecto adicional de la invención se proporciona un elemento polimérico flexible, estructura de soporte o portador, preimpregnado o preforma, composición curable o material compuesto curado o cuerpo de resina como se ha definido en lo que antecede para su uso en la preparación de un material compuesto de ingeniería, en aplicación
- 50

aeroespacial, automotriz, marina, energía eólica, industrial, en artículos deportivos y fábricas de papel, como un recubrimiento adhesivo, funcional o protector, por ejemplo para rodillos, chapas, aislamiento eléctrico y similares, en particular como tela cosida, por ejemplo, en la construcción de piezas de carrocerías de automóviles, películas reforzadas tales como monopelícula, para reforzar o sobre enrollado de filamentos en la preparación de tuberías, tanques, rodillos o en estructuras de ingeniería de refuerzo tales como puentes y similares.

5

La invención se ilustra ahora con referencia a las siguientes figuras en donde

La figura B1 (véase en lo que antecede) muestra en sentido figurado la disolución de la fibra y la separación de fases;

La Figura B1a muestra el tiempo de disolución para fibras a diferentes temperaturas para composiciones según la invención que incluyen diferentes componentes de resina epoxídica de la matriz y diferentes componentes catalíticos

10 La Figura B1b muestra curvas para el tiempo de disolución y el tiempo de gelificación a diferentes temperaturas, mostrando un mayor tiempo delta (gelificación menos disolución) a una temperatura de aprox. 120°C que 140°C, el tiempo delta permite que todas las tensiones originales y tensiones residuales desaparezcan antes de que gelifique la resina

15 Las Figuras B2b a B2d muestran espectros Raman para una composición curada (de la composición mostrada en la Figura B2a) de la invención que muestra una dispersión uniforme de fibras disueltas en una matriz de resina epoxídica

Las figuras B3a y B3b muestran propiedades mecánicas de las fibras.

La Figura B4 (véase en lo que antecede) muestra de forma figurativa morfologías bifásicas típicas de sistemas termoplásticos/termoestables;

La Figura D1 muestra una configuración de fibras solubles y de carbono tejidas

20 Las figuras D2 a D6 y D7a a D7c muestran configuraciones de configuraciones multiaxiales y de tipos de cosido y tejido como se describe en lo que antecede.

Las Figuras E1a a E1c muestran la disolución de las costuras de fibra polimérica de la invención en comparación con puntadas de poliéster insolubles, en telas multiaxiales que usan el mismo estilo/peso de cosido con poliéster y fibra soluble, en capas alternas.

25 Las Figuras E2a a E2c muestran tela tejida híbrida de urdimbre C frente a C y trama de polímero soluble e imágenes de SEM de la tela a diferentes temperaturas que ilustran la fibra no disuelta al principio y la posterior disolución completa de las fibras en la matriz.

La figura F4a muestra la influencia de la concentración poliaromática en el tiempo de disolución de la fibra poliaromática en una composición poliaromática/epoxídica para una tela como se muestra en la figura 2.

30 La Figura G2 muestra el equipo de procesamiento usado y las Figuras G2a a G2d muestran paneles preparados con fibra soluble co-alineada con fibra estructural de menor diámetro, y procesados a presión ambiente que muestran formación de huecos cero por extracción de aire a través de canales creados por un alineamiento de fibras de diámetro diferente, junto con comparaciones que muestran la formación de huecos en paneles que carecen de fibra soluble.

La invención se ilustra ahora de manera no limitante con referencia a los siguientes ejemplos en donde

35 Sección A - Fibras solubles para una estructura de soporte o portador

Ejemplo A1 - preparación de fibras

En los ejemplos, se usaron los siguientes polímeros dados en la Tabla I para preparar elementos poliméricos flexibles de la invención:

Polímero	Peso molecular	Grupos terminales
PES:PEES 40:60	9.000	Amina
PES:PEES 40:60	12.000	Amina
PES:PEES 40:60	15.000	Amina
PES:PEES 40:60	12.000	Hidroxilo

## ES 2 806 992 T3

Polímero	Peso molecular	Grupos terminales
PES:PEES 40:60	7.000	Cloro
PES:PEES 40:60	9.000	Cloro
PES:PEES 40:60	15.000	Cloro
100% PES (Sumitomo 5003P)	24.000	Hidroxilo

Adicionalmente, se usaron los siguientes polímeros dados en la Tabla comparativa I para preparar fibras insolubles no de acuerdo con la invención:

Polímero	Peso molecular	Grupos terminales
100% PEEK	15.000	Flúor
Poliéster PES		
Poliéster TRIVERA		

- 5 Los polímeros están disponibles en el mercado o se pueden preparar como se describe en los documentos BP 311349, WO 99/43731, GB 0002145.1 o GB 0020620.1 cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

En los siguientes ejemplos, las fibras se producen tanto en el laboratorio como también en una extrusora comercial.

Ejemplo A2. Hilado de los polímeros en fibras usando una extrusora a escala de laboratorio

Esto se llevó a cabo usando una microextrusora de 15 cm<sup>3</sup>, serie N° 98013, fabricada por DSM.

- 10 Las resinas poliméricas se fundieron usando un intervalo de temperaturas y la calidad de las fibras se evaluó por su capacidad de estiramiento, cualidades estéticas y su tenacidad/flexibilidad. Esta propiedad se determinó inicialmente simplemente observando la capacidad de la fibra para ser anudada sin romperse.

En el caso de los copolímeros de PES:PEES 40:60, el intervalo de temperatura que se estudió variaba de 270°C a 320°C.

- 15 Los polímeros detallados en la Tabla se evaluaron todos en este intervalo de temperatura y se encontró que una temperatura de fusión de 290°C proporcionaba la fibra de mejor calidad de la extrusión de fundido en caliente. Sin embargo, este era solo el caso para la serie de copolímeros de PES:PEES 40:60. En el caso de 100% de PES, se requería una temperatura mínima de fusión de 320°C. Sin embargo, se requerían temperaturas tan altas como 350°C con el fin de reducir la resistencia del fundido y poder extraer fibras finas.

- 20 Ejemplo A3 - Hilado de los polímeros en fibras usando una extrusora a escala industrial.

Con el fin de que esto se llevara a cabo con éxito a una escala industrial, era importante que los polvos de polímero se convirtieran en gránulos. Esto se logró utilizando una extrusora de doble tornillo con tres boquillas de 35 mm, una longitud de 1400 mm y 10 zonas de temperatura. Se usó el siguiente perfil de temperatura:

## ES 2 806 992 T3

Zona	Temperatura (C)
Alimentación 1	Rt - 100°C
Extrusión 1	}
Extrusión 2	} aumentando
Extrusión 3	}250-375
Extrusión 4	}
Extrusión n	}
Cabeza 1	} estacionario
Cabeza 2	} 250-375
Cabeza 3	}
Cabeza n	}

La velocidad del tornillo era de 230 rpm y la T de fusión del polímero era de 294°C. El polímero extruido se enfrió con agua a TA y se arrastró a una cortadora. El diámetro medio de los gránulos era de 3 mm.

5 Los gránulos se transfirieron después a una extrusora de tornillo único con un diámetro de boquilla de 45 mm y una longitud de 1,26 metros. Se usó el siguiente perfil de temperatura:

Zona	Temperatura (C)
Extrusión 1	}
Extrusión 2	} aumentando
Extrusión 3	}250-375
Extrusión n	}
Cabeza 1	}
Cabeza 2	} estacionario
Bomba 1	} 250-375

10 La temperatura del polímero fundido era de 295°C. La velocidad de bombeo se ajustó para proporcionar un Tex deseado y la tenacidad de rotura deseada. Se obtuvieron cuatro fibras de Tex diferentes de la invención en el intervalo de 30 a 60 Tex con diferentes velocidades de bombeo. La velocidad mínima del tornillo se ajustó a 11 rpm y se eligieron los siguientes parámetros de la máquina para dar una fibra de monofilamentos de diámetro de 30 micrómetros:

Diámetro de la cabeza de la boquilla de hilado x agujeros	0,3 mm x 100
Temperatura del baño de templado	60°C
Velocidad de la 1ª unidad de estiramiento	No se usa
1ª Temperatura del horno en la orientación	25°C
Velocidad de la 2ª unidad de estiramiento	200 m/min
2ª Temperatura del horno en la orientación	25°C
Velocidad de la 3ª unidad de estiramiento	200 m/min
3ª Temperatura del horno	25°C
Velocidad de la 4ª unidad de estiramiento	200 m/min

Las fibras se estiraron en el aire una distancia de 50 a 500 mm, de acuerdo con el módulo deseado.

### 3.1 Optimización de la temperatura de estiramiento para diversos polímeros.

5 En el caso de los copolímeros de PES:PEES 40:60, el intervalo de temperatura que se estudió varió desde 250°C hasta 375°C.

10 Los polímeros detallados en la Tabla 1 se evaluaron todos en este intervalo de temperatura y se seleccionó una temperatura de fusión óptima que proporcionaba la fibra de mejor calidad tanto en la extrusión de fundido en caliente como en el indicador de flujo de fundido. La temperatura de fusión óptima para la serie de copolímeros de PES:PEES 40:60 era diferente a la de 100% de PES, para el que se requería una temperatura de fusión mínima más alta y se requerían temperaturas más altas para reducir la resistencia del fundido y poder estirar fibras finas.

#### Ejemplo A4 - Vida útil de polímeros de PES:PEES en condiciones de extrusión del fundido en caliente

15 Se estudiaron muestras de PES:PEES 40:60 terminados con amina, 9K, usando un reómetro RDS con placas paralelas. Una muestra del polímero se calentó hasta 290°C y se mantuvo isotérmicamente durante más de 3 horas. Durante este tiempo había muy poco cambio en las propiedades reológicas de la resina. Esto se confirmó por evaluación de RMN del polímero antes y después del calentamiento. La RMN no mostró cambios en el peso molecular y el número de grupos terminales en el polímero.

Por lo tanto, los elementos poliméricos flexibles o estructuras de soporte o portadores de la invención se pueden almacenar a temperatura ambiente o elevada durante periodos prolongados de hasta años sin disolución, y solo al ponerse en contacto con el disolvente el elemento se disuelven en el orden de minutos a días.

#### 20 Ejemplo A5 - Propiedades mecánicas de las fibras.

25 Todas las fibras estudiadas en este programa se caracterizaron para evaluar en las fibras el módulo, resistencia, tenacidad y % de alargamiento. Se usó una máquina de ensayo universal Instron modelo 5544 para llevar a cabo estas pruebas. El Instron estaba equipado con una celda de carga de tensión/compresión de 5 N. Se usó una longitud de calibre de 100 mm para cada muestra y una velocidad de ensayo de 50 mm/min. Las mediciones se realizaron en un entorno de laboratorio controlado, con una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50%.

Se analizaron un mínimo de 10-15 muestras por material.

De la evaluación mecánica de las fibras se obtuvieron una serie de propiedades, estas eran:

1. Rigidez a través del módulo de tracción
2. Resistencia a través de la resistencia a la tracción máxima (usada para calcular D Tex)
- 30 3. Tenacidad a través de la energía para el fallo
4. Desplazamiento o % de alargamiento

Además, se observa la flexibilidad. La flexibilidad es empírica y es inversamente proporcional al diámetro, y es una función del módulo

## ES 2 806 992 T3

La siguiente tabla detalla los resultados del comportamiento mecánico de una variedad de fibras termoplásticas fabricadas según el ejemplo 1 (extrusora de laboratorio).

Tipo de fibra polimérica	PM fibra polimérica/grupos terminales	% Alargamiento	Tensión máxima (Mpa)	Energía para el fallo/unidad de área U/mJ/mm <sup>3</sup>	Módulo (Gpa)
PES:PEES 40:60	7K terminado con cloro	27	42	929	1,44
PES:PEES 40:60	15K terminado con cloro	48	171	5764	3,29
PES:PEES 40:60	9K terminado con amina	55	104	4451	5,01
PES:PEES 40:60	12K terminado con amina	52	93	3088	4,81
PES:PEES 40 :60	15K terminado con amina	55	98	4164	4,3
PES	24K terminado con OH	30	116	2627	4,5

- 5 A partir de la tabla, será evidente que los elementos flexibles se pueden seleccionar por tipo de polímero para proporcionar las propiedades deseadas para coser, tejer, combinar u otra función deseada del soporte o portador, en relación con sus propiedades inherentes.

Cabe señalar que todas las fibras de la tabla anterior se produjeron en una extrusora de laboratorio y, como tal, los resultados deben considerarse aproximados y algunos resultados pueden estar afectados por la calidad de las fibras.

Ejemplo A6 - Comparación de otros tipos de fibras que no son según la invención

- 10 La siguiente tabla detalla los resultados del ensayo mecánico de fibras alternativas a las basadas en copolímeros de PES:PEES 40:60.

Fibra polimérica	% Alargamiento	Tensión máxima (Mpa)	Energía para el fallo/unidad de área U/mJ/mm <sup>3</sup>	Módulo (Gpa)
100% PEEK	116	110	8674	2,07
Poliéster (nombre comercial PES)	33	24	-	0,2
Poliéster (nombre comercial TRIVERA)	36	15	-	0,13

- 15 PES y TRIVERA son ambos ejemplos típicos de puntadas de poliéster de multifilamentos comerciales usados para coser telas de fibra de carbono. Cabe señalar que todas las otras fibras estudiadas son ejemplos de fibras monofilamentos individuales.

Sección B - Estructura de soporte o portador que comprende fibra soluble y resina de matriz de disolución.

Ejemplo B1 - Solubilidad de las fibras en resina epoxídica.

- 20 Esto se llevó a cabo usando un microscopio de platina caliente. Se puso una fibra individual entre dos portaobjetos de microscopio y se introdujo una resina epoxídica. El portaobjetos se puso en la platina caliente del microscopio y el material se calentó desde T.a. hasta 180°C a una velocidad de 2°C/min.

Se siguieron y registraron las propiedades de disolución de la fibra.

El estudio de PES:PEES 40:60 terminado con amina, 9K, solubilizado en resina epoxídica Araldite PY306 (Ciba Geigy) en función de la temperatura, puso de manifiesto que había disolución del polímero incluso a temperaturas tan bajas como de 90 a 100°C. A medida que la temperatura continuaba aumentando, también lo hizo la naturaleza de solubilización de la fibra polimérica. Finalmente, a 180°C, la fibra ya no se podía ver y se había disuelto por completo.

- 5 Estas observaciones son muy importantes ya que la fibra en sí misma no debería ser soluble a temperaturas de inyección bajas. Si lo fueran, es posible que a medida que avanzara el frente de flujo de la resina, a partir del procedimiento de inyección, desde un lado del puerto de inyección al puerto de salida, se podría transportar fibra polimérica disuelta que saldría de la herramienta de LM. De hecho, la solubilidad de las fibras poliméricas era tal que permanecía inactiva hasta que se había completado la inyección/infusión inicial de la resina y se habían cerrado los puertos de inyección/infusión de moldes y de salida. Después de esto, la fibra se disolvía lentamente a medida que aumentaba la temperatura del molde de LM hasta la temperatura de curado final.

En este punto, el polímero se disolvió y entró en la reacción del curado termoestable finalmente para separar fases y endurecer la parte de material compuesto de LM.

- 15 El estudio de PES:PEES 40:60 terminado con amina, 9K, solubilizado en resina epoxídica MY 0510 en función de la temperatura, puso de manifiesto de nuevo que se veía que la fibra polimérica en este epoxi particular se solubilizaba a temperaturas tan bajas como de 70 a 80°C, y en MY721 a temperaturas de 110 a 120°C.

Se investigaron los mismos sistemas PES:PEES sin agente de curado DDS. No había ninguna diferencia o era insignificante con epoxis MY, pero sí un aumento en la temperatura de disolución con epoxi PY.

La figura B1 muestra de manera figurada el procedimiento de disolución, derivado de imágenes fotográficas.

- 20 Las Figuras B1a y B1b muestran curvas de tiempo-temperatura para la disolución de fibras en resina epoxídica, para diferentes formulaciones, y también muestran el tiempo de disolución y el tiempo de gelificación a diferentes temperaturas, que indican que se puede proporcionar un control muy fino de la disolución y del inicio de gelificación mediante la presente invención que asegura la disolución completa de la fibra antes del inicio de la gelificación.

Ejemplo B2 - Dispersión de fibra soluble en resina de matriz y ensayos mecánicos.

- 25 La Figura B2a muestra la preparación de paneles para ensayo mecánico y estudios de difusión mediante Raman. Las figuras B2b a B2d muestran los espectros Raman del material compuesto curado. El microscopio se enfocó en diferentes puntos del bloque de resina, con varios nm de separación, justo debajo de la superficie.

Usando un agujero de alfiler Raman de 800  $\mu\text{m}$ , láser de 633 nm, el microscopio se enfocó en diferentes puntos del panel de resina pulido (con separación de varios mm).

- 30 El pico de desplazamiento de número de onda más adecuado para identificar el polímero de polisulfona de la fibra soluble es a 790  $\text{cm}^{-1}$ : este pico muestra una relación señal/ruído significativa con la menor superposición posible con un pico de la resina de matriz pura. En el análisis, se vigiló la intensidad relativa de la banda de 790  $\text{cm}^{-1}$  en comparación con los picos circundantes. La banda permanecía a una intensidad muy similar en comparación con las otras características. Incluso en 20 áreas diferentes las formas espectrales se superponen muy bien, esto confirma la disolución y la uniformidad del polímero en la fibra soluble en la matriz de resina termoestable.

- 35 La Figura B2d muestra espectros en la región de 740-880 en 20 puntos diferentes e ilustra que estos son superponibles con mucha precisión, lo que indica una concentración uniforme de polisulfona en cada punto.

Ejemplo B3 - Ensayos mecánicos en resinas puras de fibras solubles y resina de matriz

Los ensayos se llevaron a cabo en varios paneles preparados con diferentes niveles de fibras solubles.

- 40 La tenacidad de fractura en términos de energía  $G_c$  y la tenacidad de fractura en términos de resistencia & son iguales.

Las desviaciones estándar muy bajas en los resultados del ensayo mecánico (alrededor de 5%) indican una muy buena difusión del modificador termoplástico después de disolución. Las otras propiedades medidas (módulo en flexión, límite elástico en tensión y  $T_g$ ) también son las mismas.

- 45 Las Figuras B3a y b muestran tenacidad de fractura en energía y resistencia, los resultados son casi idénticos, mostrando en cada caso el sistema con fibras solubles mayor  $G_c$  y  $K_c$  con contenido termoplástico <10% y >17%.

La compresión, tensión, compresión después de impacto (CIA), en la resistencia al cizallamiento en el plano (IPS) se ensayaron en paneles y los valores eran comparables con los paneles comerciales y mostraron buena uniformidad sin delaminación. La tensión de agujero abierto,  $G_{1c}$  y  $G_{2c}$  se espera que sean comparables.

Ejemplo B4 - Estudio de morfología

5 La siguiente formulación de resina que contiene MY0510, fabricada por Shell Chemicals, PY306, fabricada por Ciba Geigy, MDEA, fabricada por Lonza Chemicals y fibras cortadas de PES:PEES 40:60 terminado con amina, 9K, se mezclaron y desgasificaron a aproximadamente 90°C antes de curado a 170°C durante 3 horas. Las muestras de los paneles curados se pulieron y grabaron y se examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las siguientes formulaciones de resina se prepararon usando 15, 22,5 y 30% de fibras cortadas:

Componente de la resina	Formulación A/%	Formulación B/%	Formulación C/%
MY0510	25,03	22,08	20,6
MY721			
PY306	26,27	23,23	21,7
MDEA	24,82	21,9	20,44
Fibras de PES:PEES 40:60 terminado con amina, 9K	15	22,5	30

Las morfologías típicas se muestran en la Figura B4.

Ejemplo B5 - Solubilidad en resina de matriz alternativa

10 La fibra de polisulfona se disolvió en éster de cianato L10 que tenía una viscosidad comparable al agua. La inyección por lo tanto era muy favorable. L10 tiene un mayor poder de disolución que el epoxi porque es de menor viscosidad. También es más compatible con la polisulfona.

Se encontró que las fibras se disolvían a temperaturas de 100, 110, 120, 130 y 140°C con un tiempo que disminuía de 20 a 3 minutos.

15 La fibra después se disolvió en una mezcla de L10 y epoxi MY0510 para conferir separación de fases. La resina todavía se inyectaba bien, al disminuir el éster de cianato la viscosidad de la mezcla, y el epoxi confería la separación de fases deseada.

Sección C - Estructura de soporte o portador que comprende fibra soluble y matriz de resina de 2 componentes (polímero termoestable y termoplástico)

Ejemplo C1 - Estudio de morfología de la resina curada

20 Las micrografías se produjeron a partir de un microscopio de platina caliente, que sigue a la disolución de una sola fibra de PES:PEES dispersada en una resina de PES:PEES 40:60/epoxídica, el contenido de PES:PEES era de aproximadamente 10 a 15%. Después de la disolución, el campo de visión se ajustó para observar la muestra en masa. Después de 30 minutos a 175°C, se observó una sensible separación de fases en partículas.

Sección D - Estructura de soporte o portador que comprende fibra soluble y fibra estructural: configuraciones

25 Ejemplo D1 - Configuración de telas multiaxiales

En la Figura D1 se muestran los diferentes usos de la fibra multiaxial que muestra la incorporación a lo largo de las fibras estructurales y el uso como hilo de coser.

Ejemplo D2 - Uso de fibras solubles como hilo de coser en telas no rizadas

30 El hilo soluble se usa para coser fibras de carbono como tela no rizada de manera conocida como se muestra en la Figura D2. Cuando se usa en una composición curable, las puntadas se disuelven dando un acabado liso no rizado.

Ejemplo D3 - Colocación de fibra a medida (TFP)

Se usaron fibras como hilo superior e inferior, con una velocidad de cosido de alrededor de 1200 puntadas/min. Las fibras se pusieron a lo largo de las fibras estructurales C, y también se pusieron alrededor de cortes circulares y rectangulares, etc. Las configuraciones se muestran en la Figura D3.

35 Ejemplo D4 - Ensamblaje de telas y construcción de preformas

La figura D4 muestra una preforma que tiene varias telas ensambladas conjuntamente

Ejemplo D5 - Rigidez de telas tejidas usando fibra soluble.

La Figura D5 muestra un panel en el que se pone cosido cruzado para dar rigidez a una tela 5-Harness Satin de bajo peso con el fin de estabilizarla cuando se somete a cizallamiento durante la manipulación.

Ejemplo D6 - Uso de puntadas de fibras solubles como dobleces de plegado para preformas

5 La Figura D6 muestra un panel que está cosido para formar dobleces para plegar en la conformación y ensamblaje de preformas

Ejemplo D7 - Telas híbridas

Las figuras D7 a a c muestran telas tejidas híbridas de fibra de carbono con hilo de PES:PEES.

Sección E - Estructura de soporte o portador que comprende fibras solubles y estructurales y resina de matriz

10 Ejemplo E1: comparación del rendimiento de las fibras

Las Figuras E1 a-c muestran la solubilidad de las costuras de PES:PEES soluble en comparación con costuras de poliéster en telas multiaxiales. Los paneles se hicieron usando el mismo estilo/peso de tela cosido con fibras de poliéster y PES:PEES 60 Tex y alternando las capas (una con puntada de poliéster, otra con puntada de PES:PEES, etc.). Los paneles se sometieron a una temperatura elevada de 125°C con mantenimiento para que tuviera lugar la disolución.

15

En las figuras, la fibra de PES:PEES se ha disuelto sin dejar rastro, pero la costura de poliéster todavía es visible.

Ejemplo E2 - Comparación o solubilidad de las fibras a diferentes temperaturas

Las Figuras E2a y E2b muestran la disolución por SEM tomada a través de secciones transversales de lámina de 10 capas dispuestas en configuración [0,90], siendo cada lámina hilos o fibra de polisulfona cotejados en dirección de la trama en ambos lados de un mazo C, inyectado con resina epoxídica y curado con mantenimiento a diferentes temperaturas y después curado posterior. El mantenimiento a 105°C muestra la disolución incompleta, mientras que a 135°C la fibra se disuelve completamente sin dejar rastro visible.

20

Sección F - Estructura de soporte o portador que comprende fibra soluble y estructural y matriz de resina de 2 componentes (termoestable y termoplástico)

25 Ejemplo F1 - Control de la cantidad de fibras en una estructura de soporte o portador.

Una cantidad de fibras solubles continuas, cortadas o tejidas se puede pesar previamente y disponer de la manera deseada con fibras estructurales y/o matriz de acuerdo con la invención, proporcionando una cantidad deseada de polímero derivado de las fibras solubles.

30 El presente ejemplo ilustra el cálculo de la incorporación de fibra en el caso de cosido o tejido de fibras estructurales como se ha definido en lo que antecede, para asegurar la cantidad total deseada de elemento polimérico flexible en forma de fibra soluble.

Se prepara una composición curable que comprende cotejido o fibra de poliestireno y fibra estructural. Se requiere que el compuesto curado resultante comprenda 35% de resina de matriz que comprende resina epoxídica y resina de PES:PEES junto con 65% de fibra de carbono estructural. Estas proporciones se distribuyen en la composición curable para comprender 25% de resina de matriz que comprende la misma cantidad de epoxi y 10% en peso menos de PES:PEES, junto con 75% en peso de fibra estructural de carbono y fibra soluble de PES:PEES, en proporción 65:10 que corresponde al porcentaje 100:16.

35

El carbono estructural se va a disponer con  $Tex_{sf}$  (peso de fibra de carbono estructural en gramos de 1000 m de carbono) = 800.

40 A partir de la fórmula

$$Tex_{fpe} = (\% \text{ en peso}_{sf} \times \% \text{ en peso}_{fpe}) \div Tex_{sf}$$

$$Tex_{fpe} = 100 \times 16 \div 800 = 2$$

A partir de este cálculo, el parámetro (mazos/cm) de la máquina de tejer se configura para proporcionar el  $Tex_{fpe}$  deseado según lo calculado.

45

Ejemplo F2: impregnación de la estructura de soporte o portador con componente curable

En los ejemplos, se usaron los polímeros dados en la Tabla AI anterior.

- 5 El epoxi o los epoxis, en la cantidad mostrada en la Tabla FII, se calentaron, a una temperatura que no superaba los 60°C. Se sintetizó copolímero de PES:PEES 40:60 con terminación de amina primaria, 12K, haciendo reaccionar 1 mol de DCDPS con 2 moles de m-aminofenol usando carbonato de potasio como catalizador y sulfolano como el disolvente de reacción. Después el compuesto poliaromático, disuelto en una pequeña cantidad de diclorometano, se añadió en la cantidad correspondiente que se muestra en la Tabla FII. Una vez que las resinas se habían calentado y su viscosidad se había reducido, el disolvente se eliminó a 60°C. La resina se usó inmediatamente o se enfrió para su uso posterior.
- 10 Una malla de fibra de refuerzo y fibra de polisulfona obtenida por el método de los ejemplos anteriores, en las cantidades respectivas mostradas en la Tabla FII, se impregnó con la resina para dar una composición total que tiene el contenido

Tabla FII

RESINA		
PARTE A	Epoxis y agente de curado	17,5%
PARTE B1	Polisulfona predisuelta	10,5%
REFUERZO		
PARTE B2	Fibras de polisulfona	7%
PARTE C	Carbono	65%

- 15 Se usó una configuración de refuerzo textil híbrido, por ejemplo tela tejida o una tela multiaxial, p. ej., como se ilustra en la Figura F2.

Ejemplo F3 - Infusión de la estructura de soporte o portador con componente curable

La infusión se llevó a cabo de manera conocida para humedecer e impregnar completamente la tela híbrida, y usando la cantidad calculada antes de componentes de matriz de resina.

- 20 Ejemplo F4 - Material compuesto curado del Ejemplo F2

Los materiales compuestos obtenidos en el Ejemplo F2 se sometieron a temperatura elevada para la disolución de las fibras, y en la disolución se sometieron a temperatura elevada adicional para el curado.

- 25 La Figura F4a muestra la disolución de fibras de polisulfona en el sistema anterior con diferentes cantidades de polisulfona (de 0 a 30%). La gráfica muestra que la disolución ocurre también para un nivel alto de polisulfona. Los tiempos de disolución ligeramente más altos para concentraciones más altas de polisulfona se deben solo a la mayor viscosidad.

Ejemplo F5 - Propiedades del material compuesto de tenacidad F4

El uso de 50% de material termoplástico produciría una mejora evidente de propiedades como la tenacidad.

- 30 Un aumento en el nivel de material termoplástico conduce a una mejora en propiedades de tenacidad como Gc y Kc como se describe en la siguiente tabla.

Polisulfona %	Gc (kJ/m)	Kc (MPa. m <sup>1/2</sup> )
30%	1,36	0,61
40%	1,51	0,82
50%	1,82	0,98

Sección G - infusión por RIFT de laminados para infusión y curado bajo presión variada o vacío

5 En RTM o RFI convencionales, los preimpregnados individuales se apilan en una orientación prescrita para formar un laminado. El laminado se dispone contra una placa metálica lisa y se cubre con capas sucesivas de teflón poroso, tela de sangrado y bolsa de vacío. El recipiente a presión del autoclave proporciona un calentamiento controlado de un molde y laminado en una atmósfera presurizada. Aplica un vacío en el interior del ensamblaje del molde con el fin de extraer los compuestos volátiles y mantener la diferencia de presión entre el interior y el exterior. Habitualmente, una lámina o bolsa flexible cubre el laminado no curado en el molde. Con un vacío aplicado al laminado y la presión aplicada a la superficie exterior de la bolsa, se aplica una presión de consolidación al laminado, para consolidar las capas individuales, exprimir el exceso de resina y comprimir las burbujas de cualquier compuesto volátil que quede.

10 La atmósfera presurizada habitualmente es de aproximadamente 560 kPa - 690 kPa (85 psi - 100 psi). Toda la operación del autoclave es controlada por ordenador.

VARTM simplifica el RTM de molde duro usando moldes de un solo lado y el uso de técnicas de bolsa de vacío para comprimir la preforma. La inyección de resina es impulsada por la diferencia de presión de 1 atm entre la cavidad del molde y la fuente de resina, pero los tiempos de llenado del molde pueden ser demasiado largos, y la resina puede curar antes del llenado total.

15 RIFT proporciona un "medio de distribución", que es una capa porosa que tiene una resistencia al flujo muy baja, proporciona a la resina inyectada una ruta de flujo relativamente fácil. La resina fluye rápidamente a través de los medios de distribución, que se colocan en la parte superior del laminado y después fluye hacia abajo a través del espesor de la preforma.

**Ejemplo G1 - método de acuerdo con la invención usando presión reducida o ambiente**

20 El método de la invención consiste en usar una tela híbrida que contiene fibras estructurales (carbono, vidrio, aramida, etc.) y multifilamentos de polisulfona que tienen un recuento entre 30 y 160 tex compuestos de fibras individuales que tienen un diámetro entre 30 y 80 micrómetros como se muestra en la Figura G1a.

25 Las fibras estructurales, por ejemplo fibras de carbono, normalmente tienen diámetros de alrededor de 6-7 micrómetros y, por lo tanto, son más pequeñas que las fibras de polisulfona anteriores. Esta diferencia de diámetro crea "canales" artificiales que facilitan la inyección y también la posterior extracción de aire del laminado.

**Ejemplo G2 - Muestras**

Se han usado las siguientes telas para fabricar laminados de materiales compuestos

Tela	Estilo	Peso específico (gsm)	Fibra en urdimbre	Fibras en trama
A	5HS	370	Carbono HTA 6k	Carbono HTA 6k
B	5HS	370 + 59	Carbono HTA 6k	Carbono HTA 6k + fibras solubles

30 Las telas se cortaron en varias formas rectangulares con un tamaño de 15,2x10,2 cm (6x4 pulgadas) y se dispusieron siguiendo la disposición [0,90] 8 para producir laminado de material compuesto usando un procedimiento RIFT.

La Figura G2 muestra el equipo RIFT que se ha usado para el ejemplo. La tela amarilla es el medio de distribución de flujo usado para infundir la resina. El conector T constituye la compuerta y la ventilación y su forma crea un frente de flujo estable.

35 Ambos paneles se inyectaron y curaron a temperaturas en el intervalo de 75°C a 180°C con un mantenimiento adecuado

Se inyectó una resina con la siguiente formulación:

	%
PY306	36,86
MY0510	35,42
44'DDS	27,72

Se midieron los siguientes tiempos de inyección: Panel A - 162 s, Panel B -118 s.

Por lo tanto, el tiempo de inyección es menor para el panel con las fibras solubles. Esto muestra que las fibras crean canales que facilitan la inyección de resina.

Las imágenes de SEM de las Figuras G2a y G2b se toman del panel A, es decir, sin fibras de polisulfona solubles.

Se pueden ver grandes huecos: son claramente evidentes incluso bajo observación visual.

5 Las figuras G2c y G2d se toman del panel B, es decir, el panel fabricado con las fibras híbridas de carbono/polisulfona:

En este caso, incluso si los paneles se han curado sin presión, no es posible ver huecos.

Este método tiene claramente la ventaja adicional de no dejar ninguna fibra insoluble, es decir, poliéster/nylon, etc. en los componentes finales.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende un elemento polimérico flexible y un componente de matriz de resina en donde el elemento polimérico flexible está en fase sólida y adaptado para sufrir al menos parcialmente una transición de fase a fase fluida por disolución al ponerse en contacto con el componente de matriz de resina de la composición curable en la que el polímero es soluble a una temperatura que es menor que la temperatura para el inicio de la gelificación y/o curado de la composición curable, caracterizado por que la transición de fase a fase fluida es por disolución del polímero soluble en el componente de matriz de resina,

en donde la resina de matriz es curable y se selecciona del grupo que consiste en una resina epoxídica, una resina de polimerización por adición, especialmente una resina de bismaleimida, una resina de condensación de formaldehído, especialmente una resina de formaldehído-fenol, una resina de cianato, una resina de isocianato, un resina fenólica y mezclas de dos o más de las mismas,

y

en donde el elemento polimérico flexible comprende al menos una sulfona poliaromática que comprende unidades que se repiten unidas por éter, comprendiendo opcionalmente adicionalmente unidades que se repiten unidas por tioéter, consistiendo las unidades en



y



en donde A = CO o SO<sub>2</sub>, Ph es fenileno, n = 1 a 2, a = 1 a 4 preferiblemente a = 1, 2 o 3 y, puede ser fraccionario y cuando a es superior a 1, dichos fenilenos están unidos linealmente a través de un enlace químico simple o un grupo divalente distinto de -CO- o -SO<sub>2</sub>- o están condensados juntos directamente o por un resto cíclico, tal como un grupo alquilo ácido, una cetona (hetero)aromática o cíclica, amida, imida, imina; y

en donde el elemento polimérico flexible está en forma de una mono o multifibra, filamento, cinta o mezclas o tejidos de las mismas.

2. Una composición curable según la reivindicación 1, en donde en la poliarilsulfona de los elementos poliméricos flexibles las unidades son:



donde X es O S y pueden diferir de una unidad a otra; la relación de I a II (respectivamente) es preferiblemente entre 10:90 y 80:20.

3. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el compuesto poliaromático contiene grupos colgantes o de terminación de cadena seleccionados de OH, NH<sub>2</sub>, NHR' o -SH, donde R' es un grupo hidrocarbonado que contiene hasta 8 átomos de carbono, epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, como en vinilo alilo o maleimida, anhídrido, oxazalina y monómeros que contienen saturación.

4. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente un polímero termoplástico seleccionado de derivados de celulosa, poliéster, poliamida, poliimida, policarbonato, poliuretano, poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poliestireno y poliaromáticos tales como poliariléteres, poliarilcetonas y en particular poliarilsulfonas; copolímeros seleccionados de poliesteramida, poliamidaimida, polieterimida, poliaramida, poliarilato, poli(éster)carbonato, poli(metacrilato de metilo/acrilato de butilo), polietersulfona-étercetona; y mezclas de polímeros de los mismos.

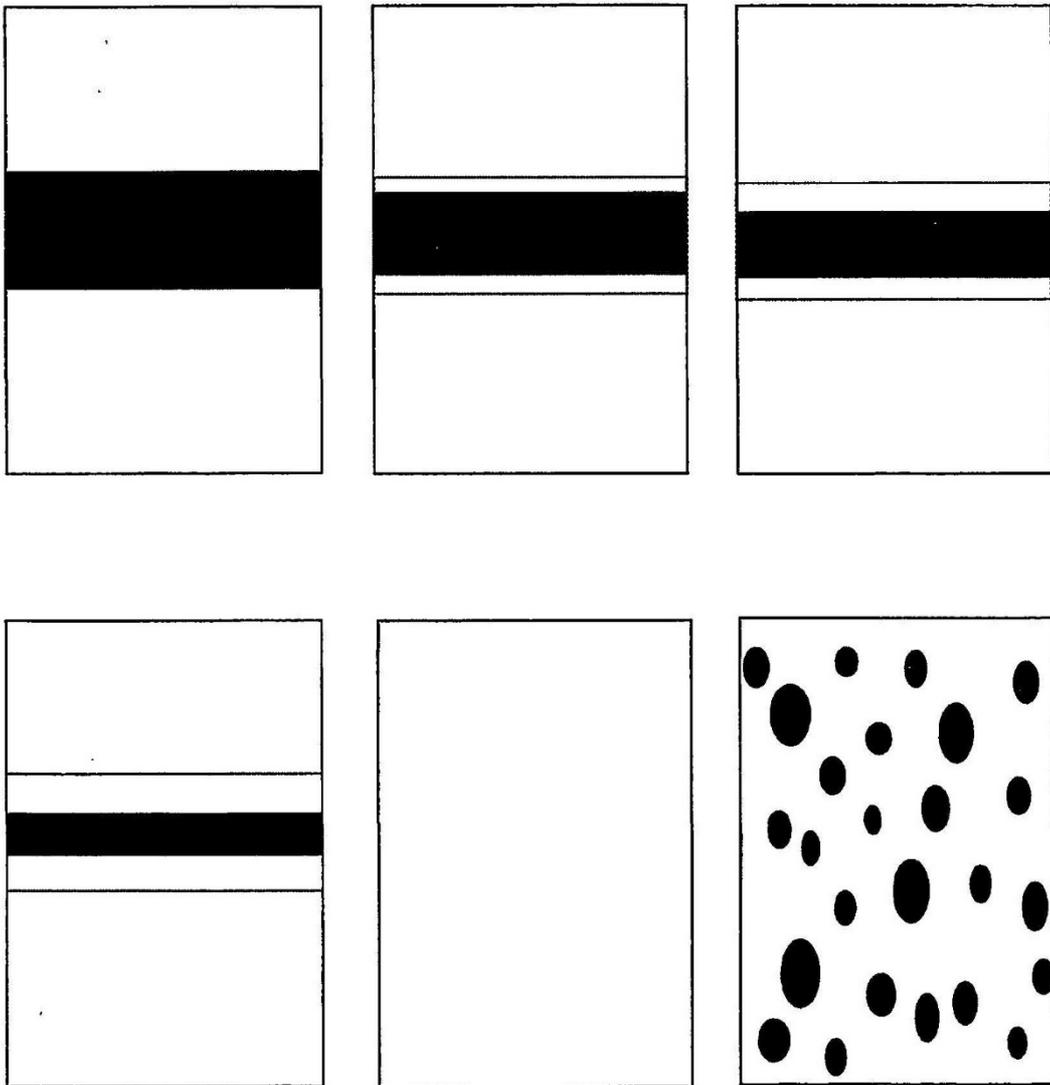
5. Composición curable como se ha definido en lo que antecede en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además fibras de refuerzo, catalizadores, agentes de curado, aditivos tales como cargas y similares adicionales.

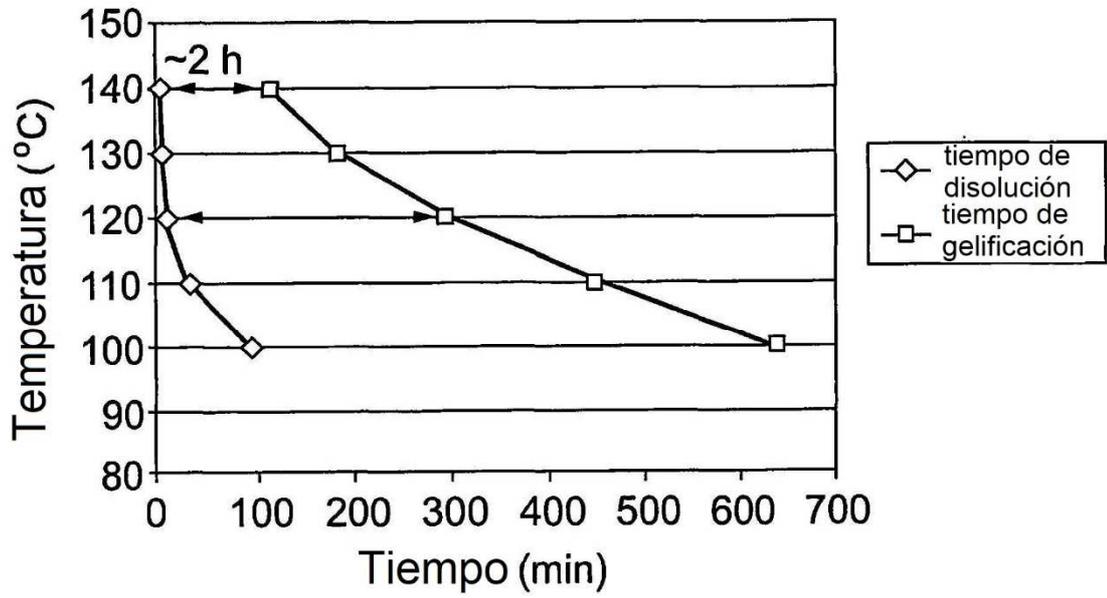
6. Composición curable según la reivindicación 5, en donde el elemento polimérico flexible está adaptado para formar una fase común al curar la composición curable o para la separación total o parcial de fases para producir un sistema de resina de matriz de dos fases.

7. Composición curable según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde una resina termoplástica está presente en una primera cantidad en fase fluida como componente de matriz y adicionalmente está presente en una segunda cantidad en forma de al menos un elemento polimérico flexible en fase sólida.

8. Procedimiento para la preparación de una composición curable según las reivindicaciones 5-7, que comprende poner en contacto un elemento polimérico flexible o una estructura de soporte con matriz de resina, por ejemplo, por impregnación, inyección o infusión, mezclamiento y similares.
- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde la inyección es a temperatura ambiente o elevada menor que la temperatura de disolución, adecuadamente en el intervalo de temperatura ambiente a 100°C para conferir una viscosidad de resina adecuada.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en donde la inyección es con el uso de una bolsa, mandril y/o molde y opcionalmente con el uso de canales o similares para ayudar al flujo, en donde los tiempos de inyección están en el intervalo de 2 a 300 minutos, preferiblemente de 2 a 120 minutos.

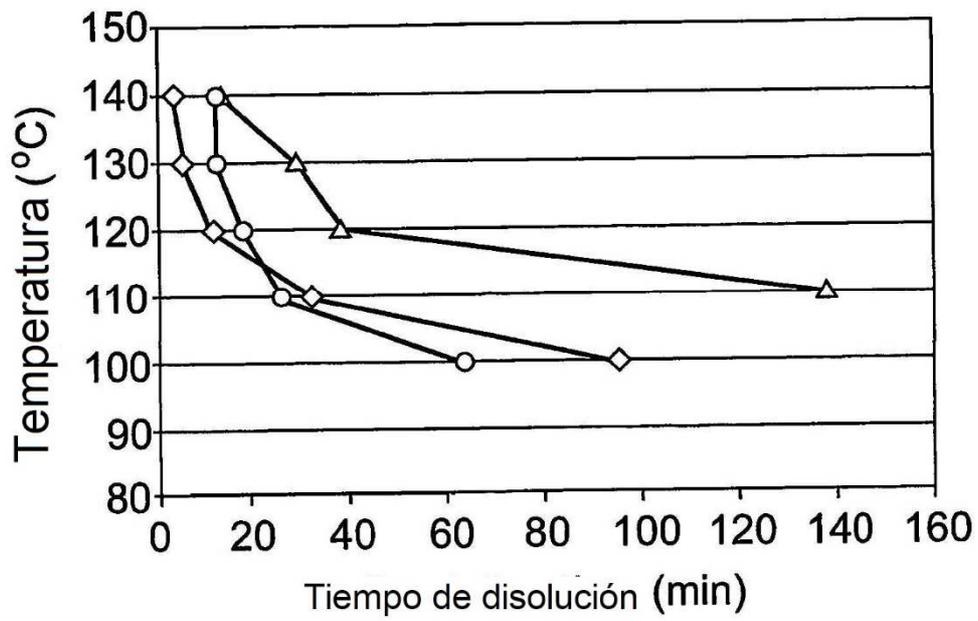
Figura B1 Disolución de fibra y separación de fase





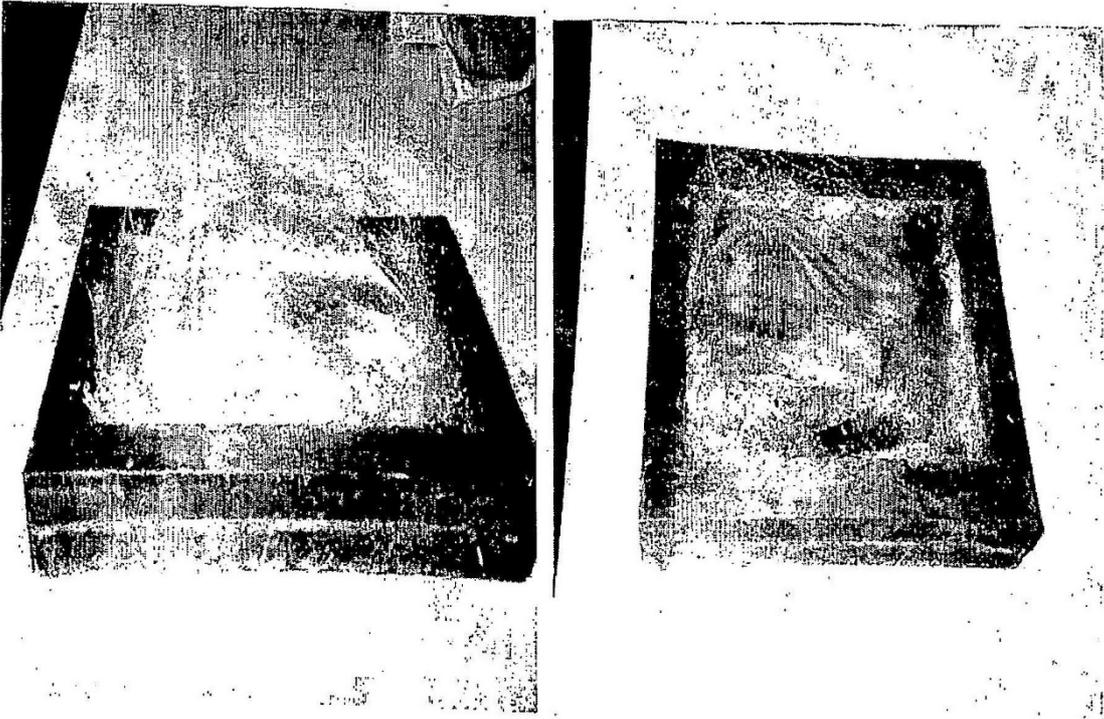
*Fig. B1a*

Tiempos de disolución para diferentes formulaciones de PES:PEES, epoxi y catalizador



*Fig. B1b*

# Figura B2a



# Figura B2b

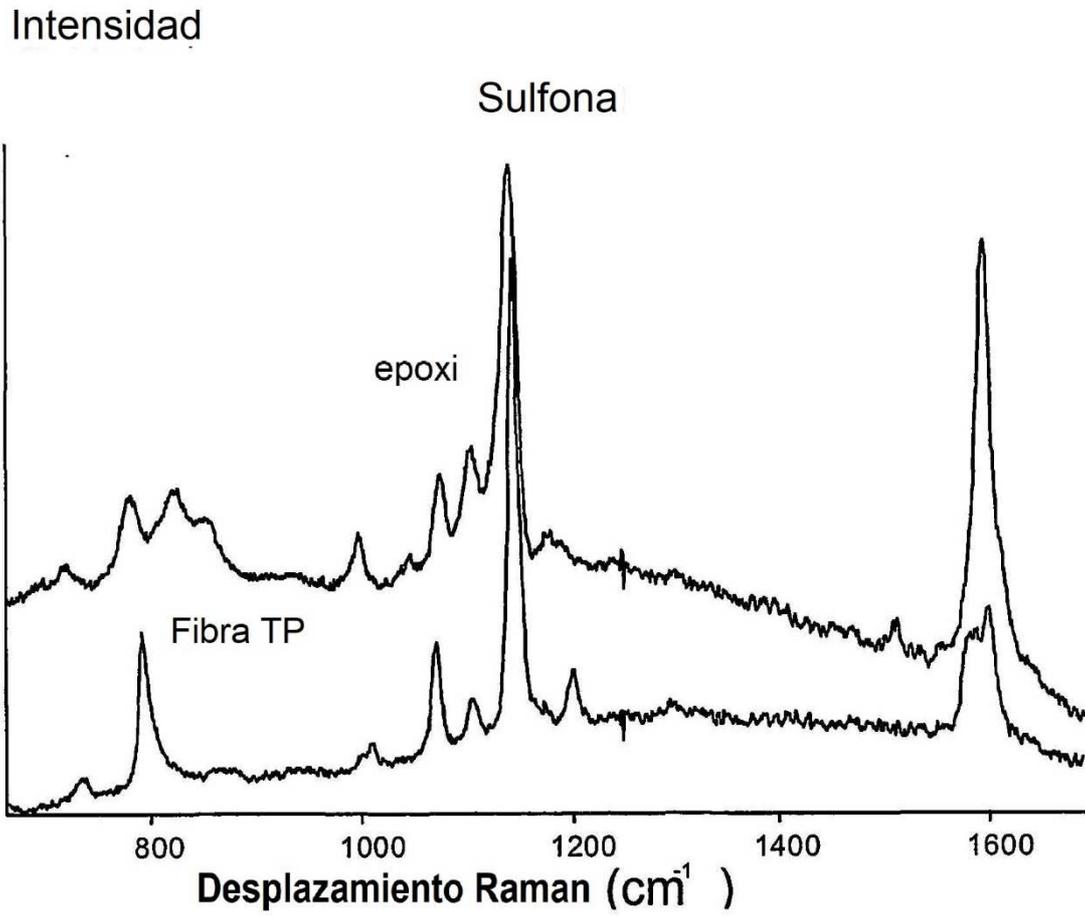


Figura B2c

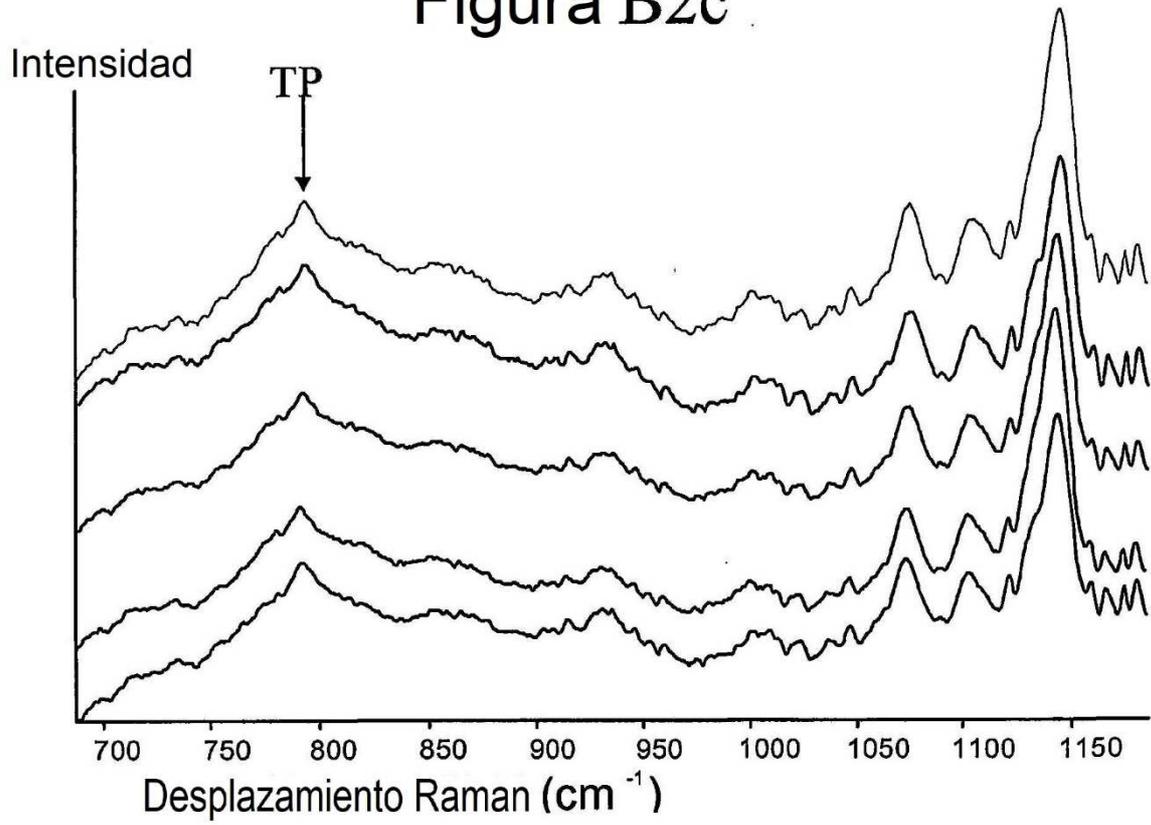
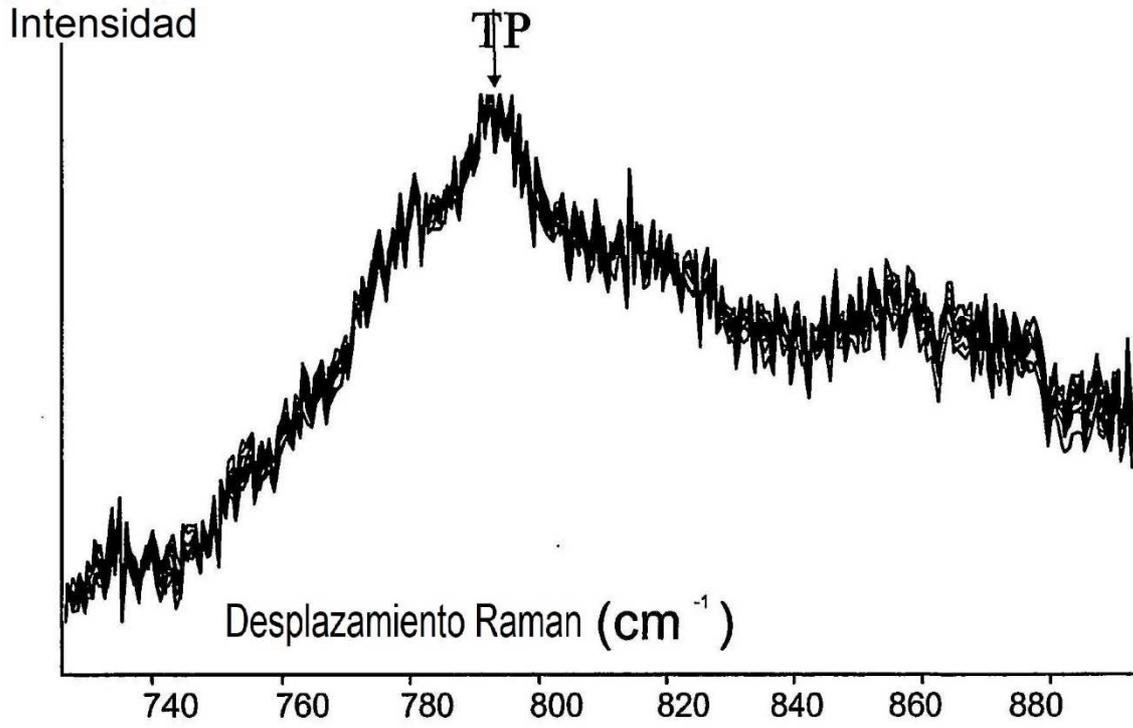
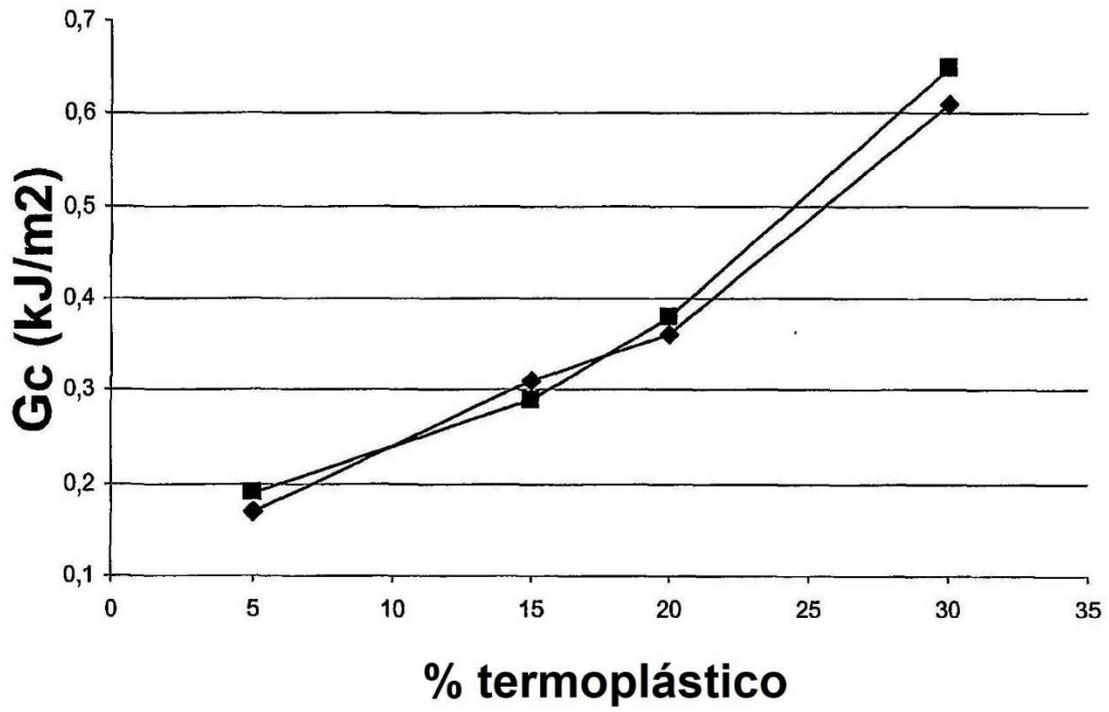


Figura B2d



# Figura B3a

Tenacidad de fractura en energía  $G_c$

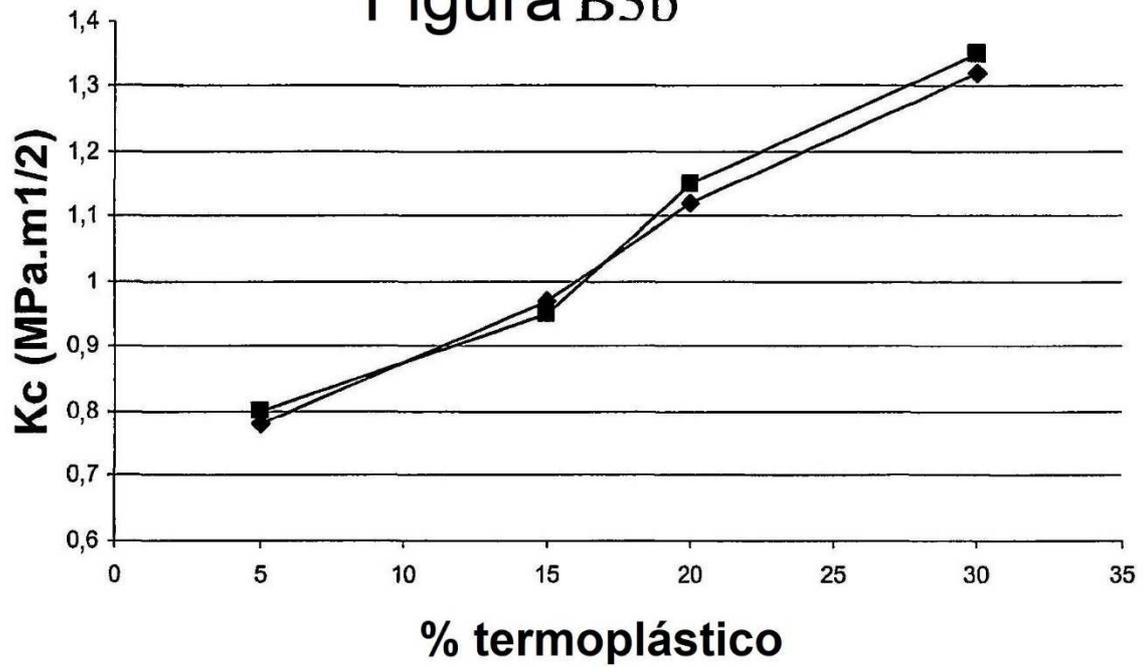


◆ referencia

■ con fibras

Tenacidad de fractura en resistencia (Kc)

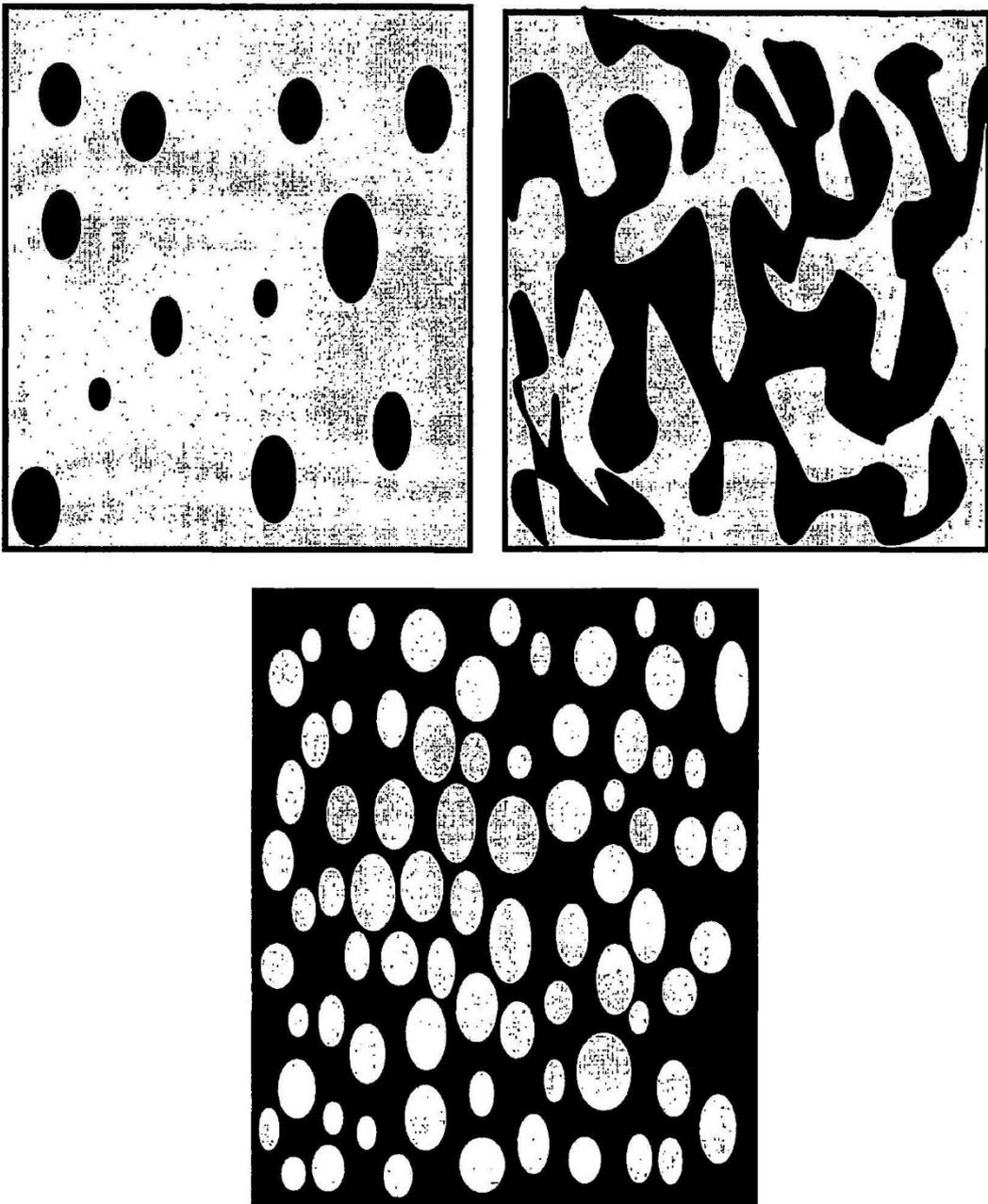
Figura B3b



◆ referencia

■ con fibras

**Figura B4 Morfologías de dos fases  
típicas en un sistema  
termoplástico/termoestable**



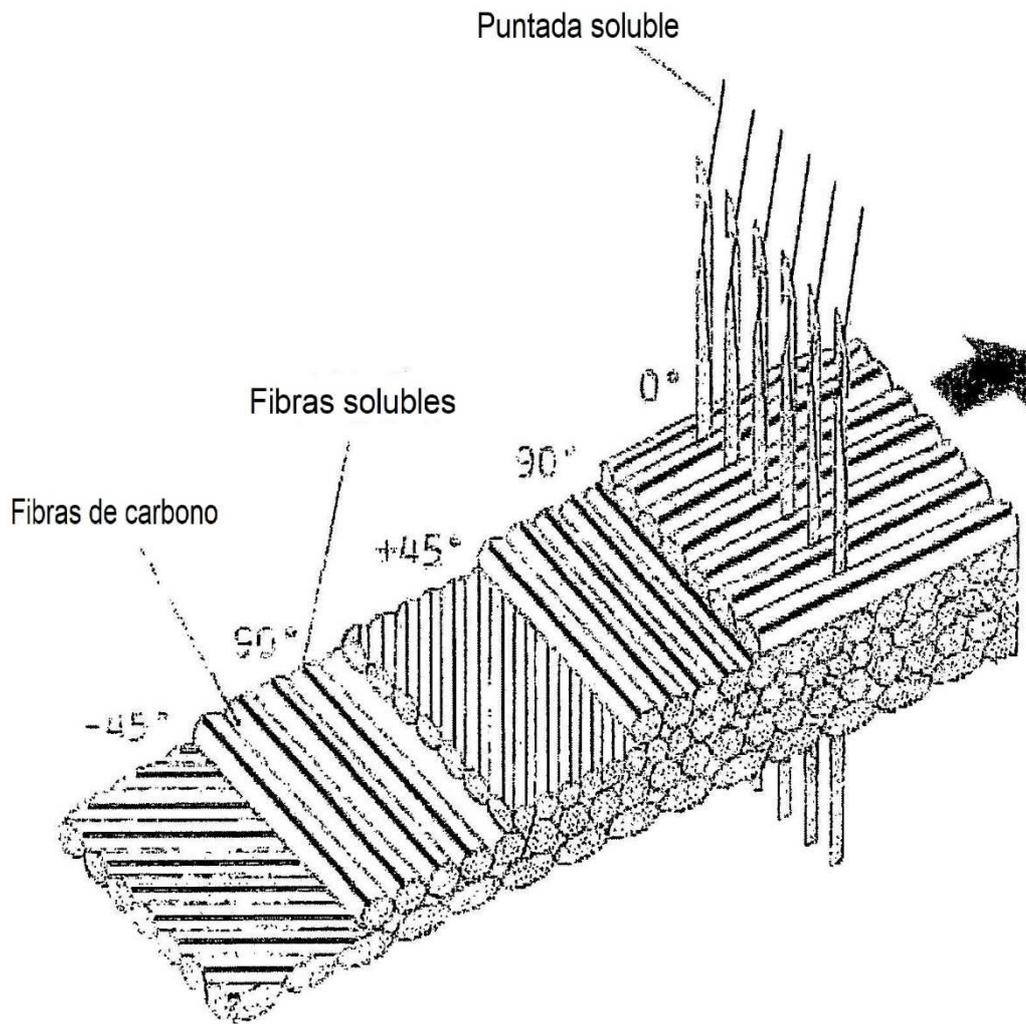
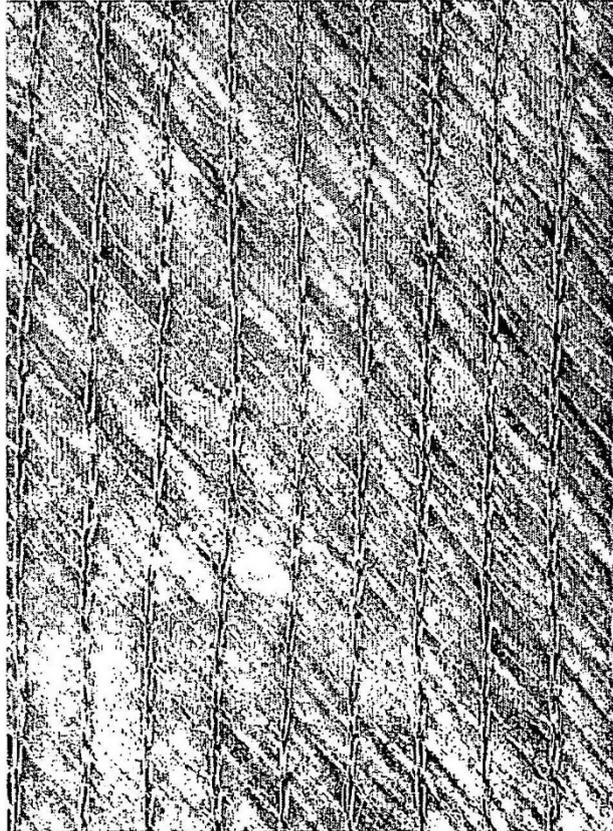
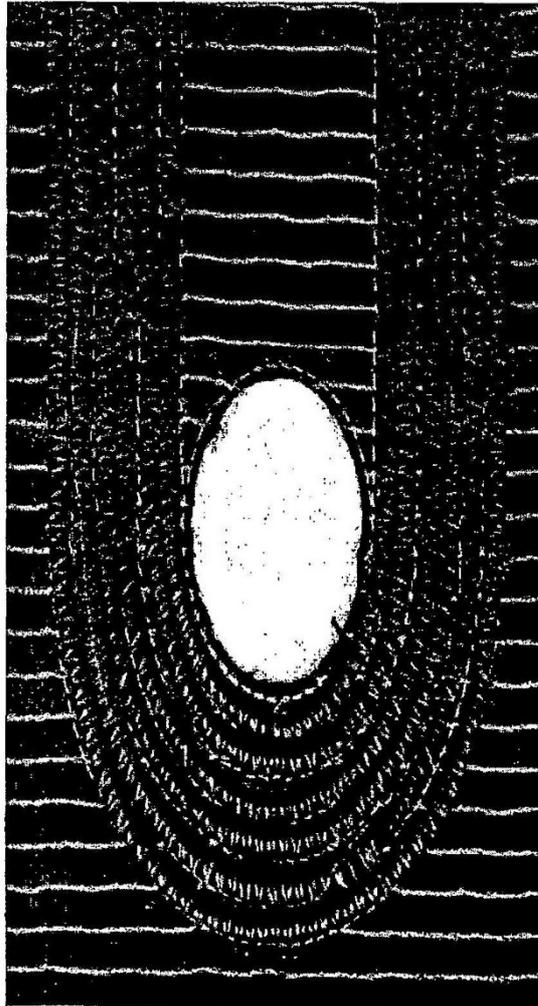


Figura D1

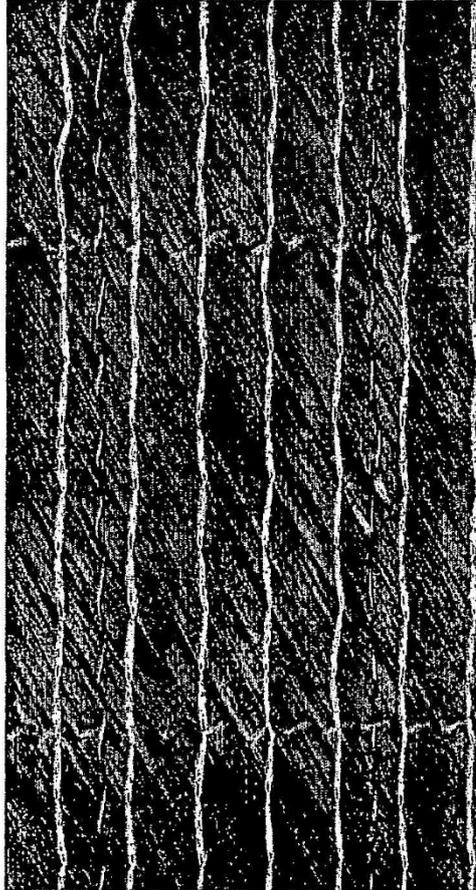
# Figura D2



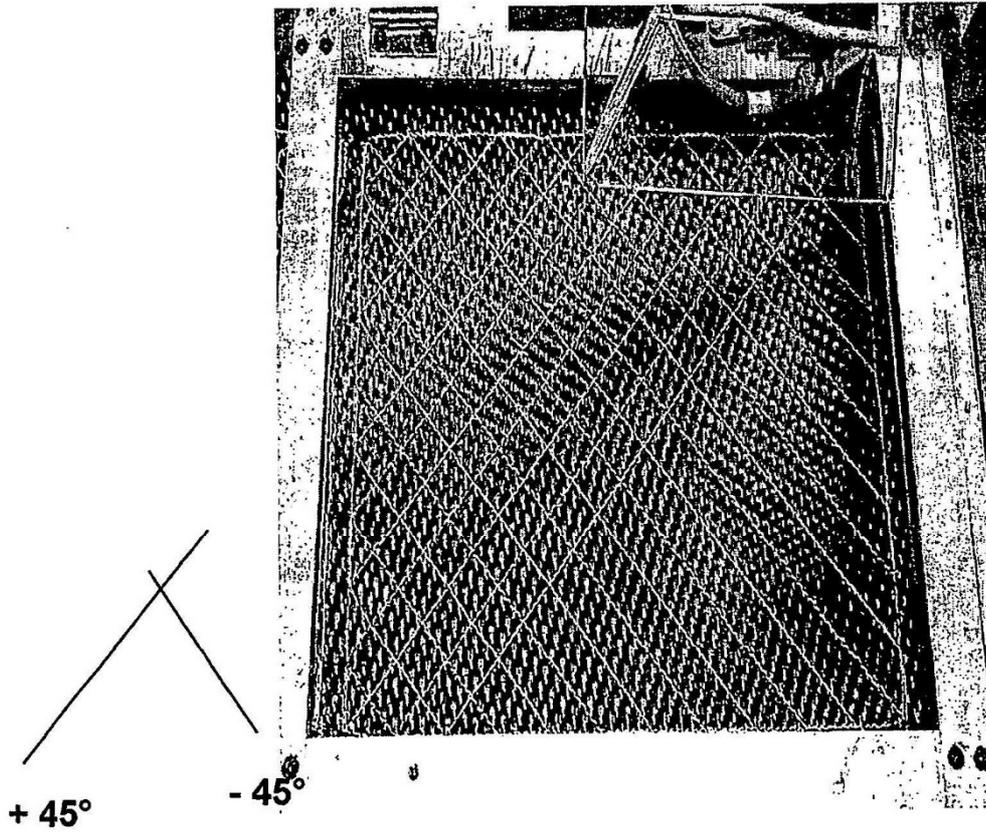
# Figura D3



# Figura D4



# Figura D5



# Figura D6

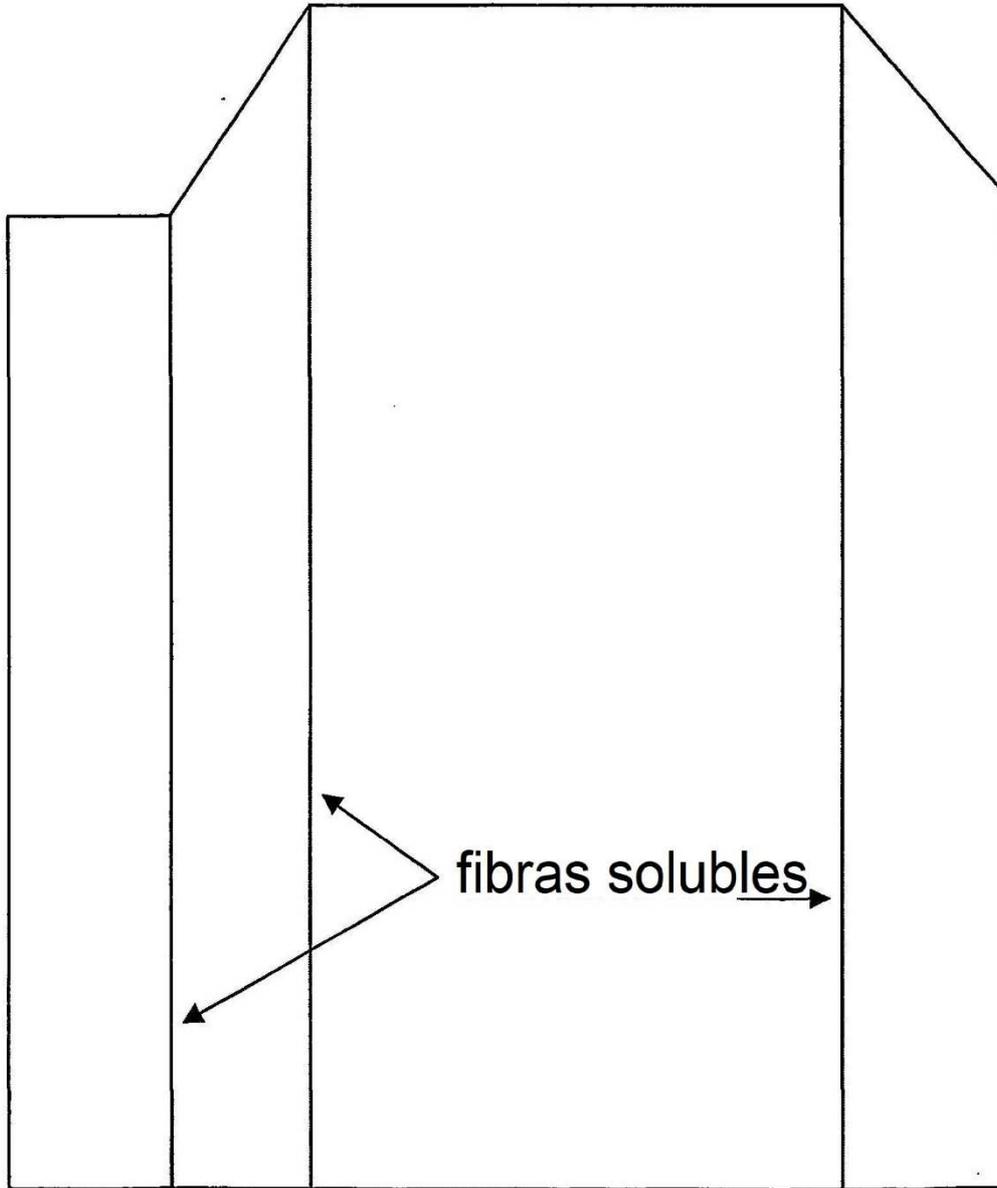


Figura D7a - Hilo de fibra soluble en  
tela híbrida

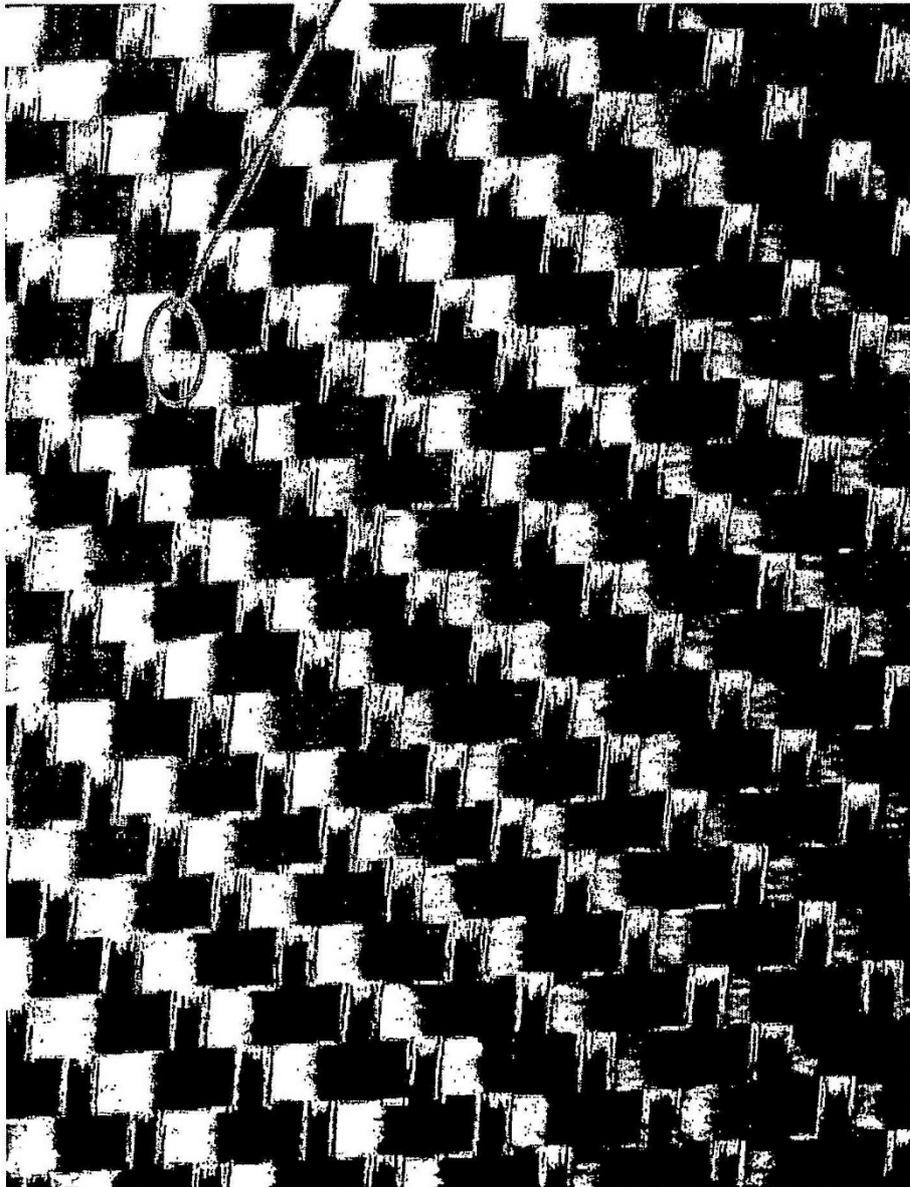


Figura D7b Hilo de fibra soluble en  
tela híbrida

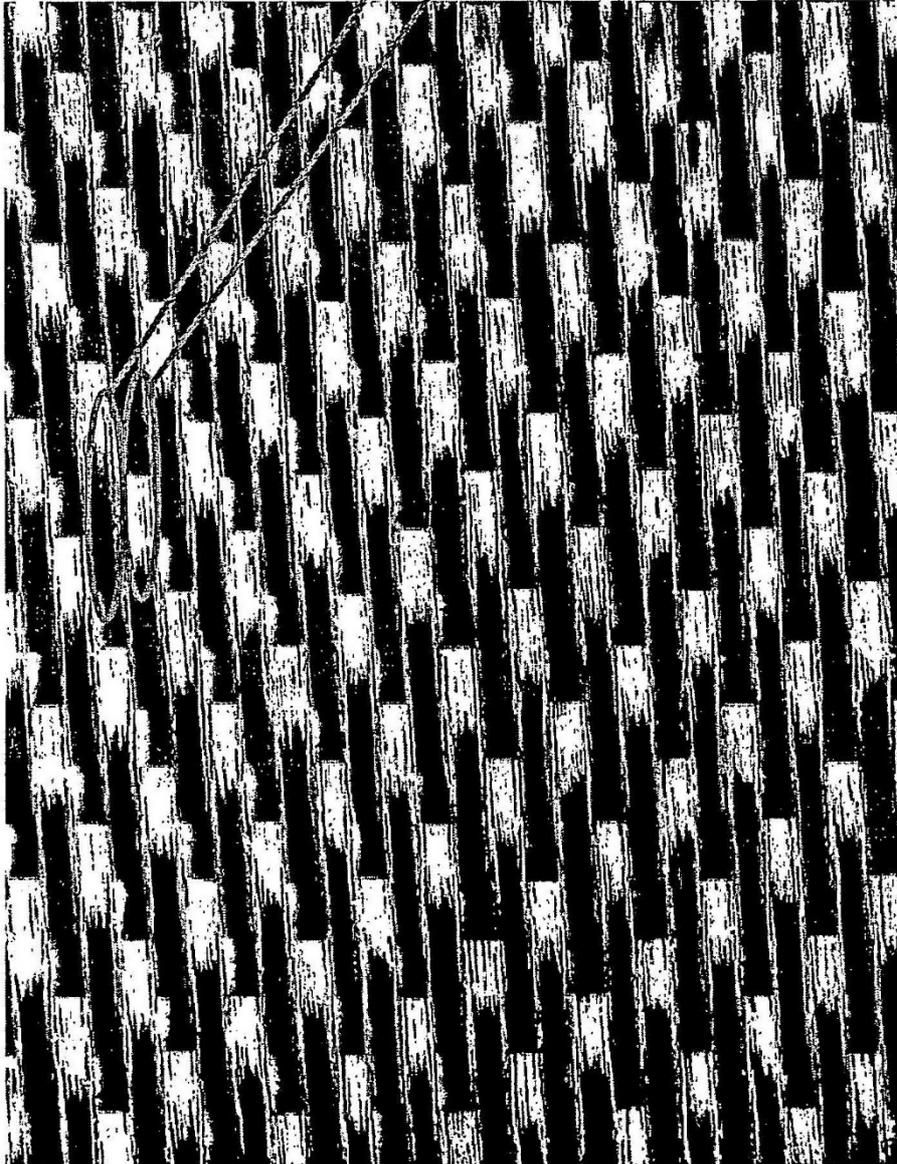
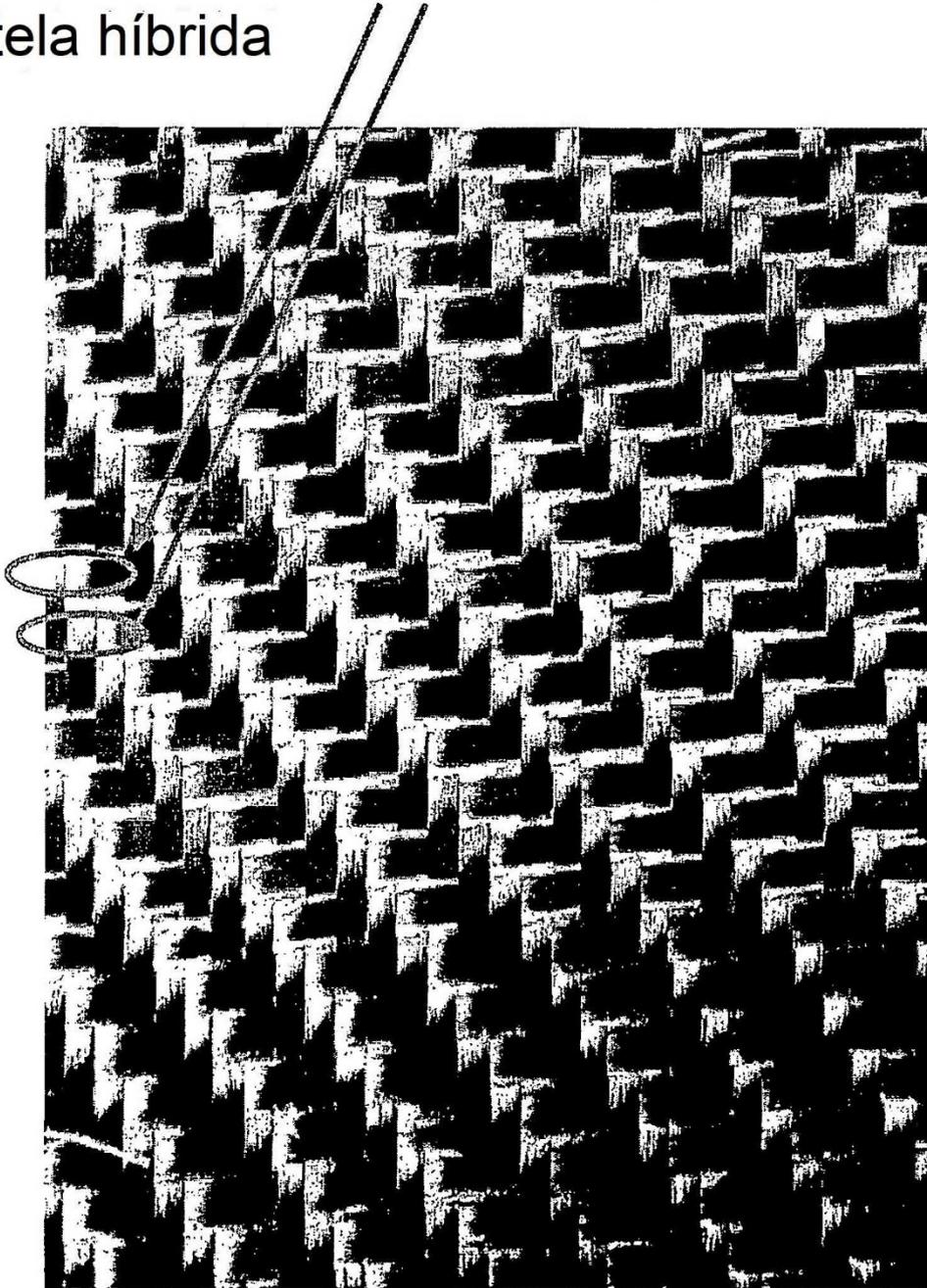
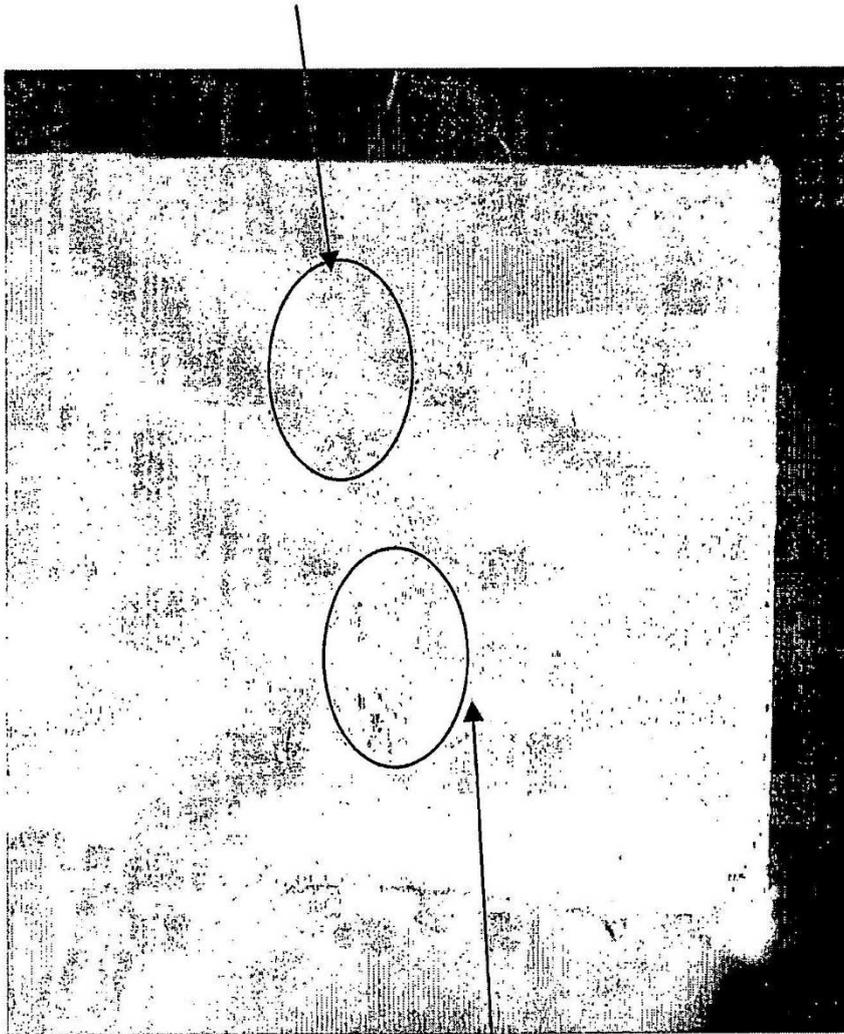


Figura D7c Hilo de fibra soluble en  
tela híbrida



# Figura E1a - Cosido soluble en telas no rizadas

LOCALIZACIÓN DE FIBRA SOLUBLE



FIBRA INSOLUBLE DE POLIÉSTER

Fibras  
insolubles  
de poliéster

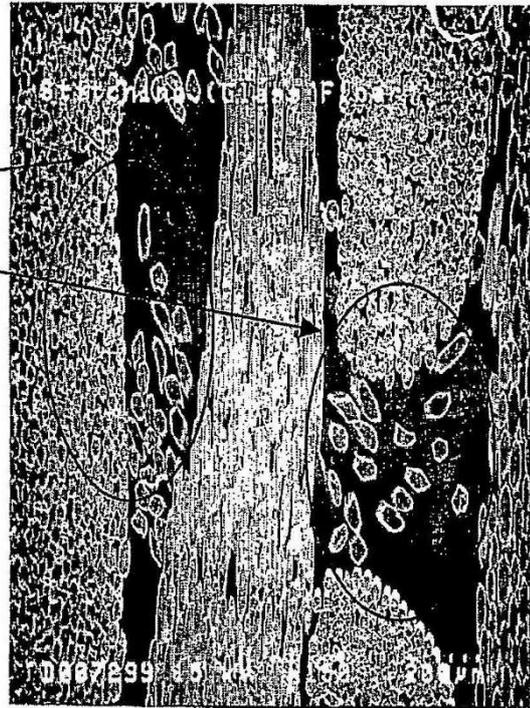
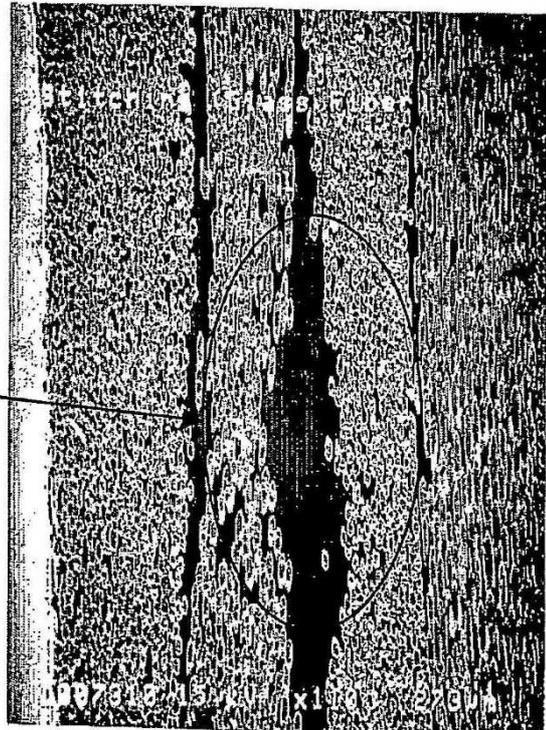
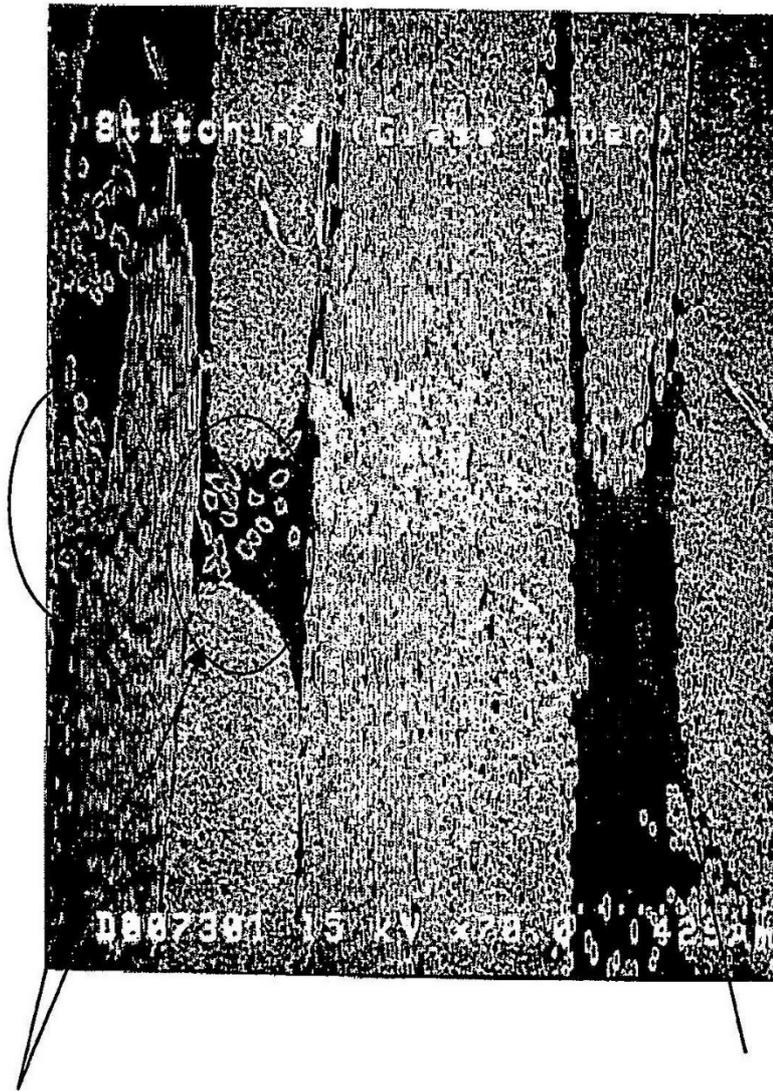


Figura E1b

Localización de  
fibra soluble



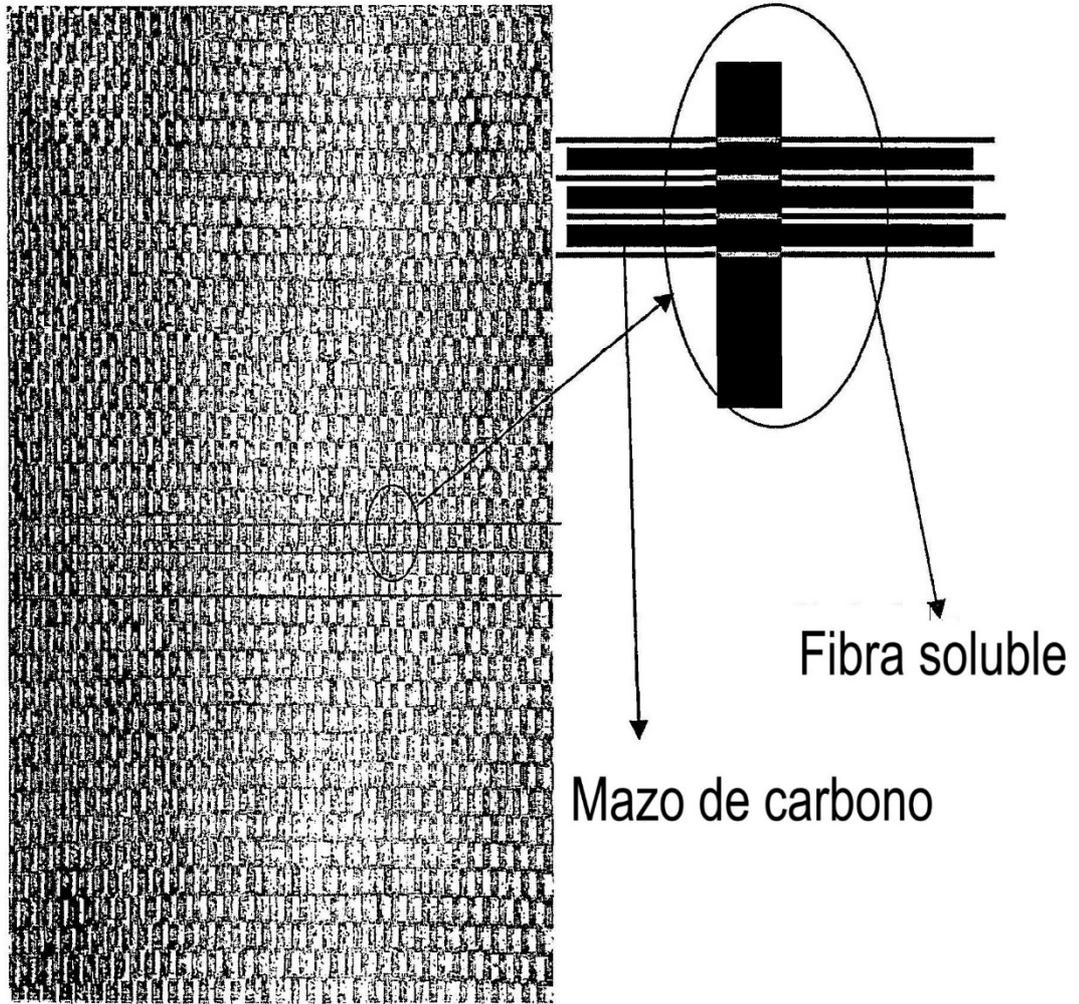
# Figura E1c



FIBRAS DE  
POLIÉSTER  
INSOLUBLES

LOCALIZACIÓN  
DE FIBRA  
SOLUBLE

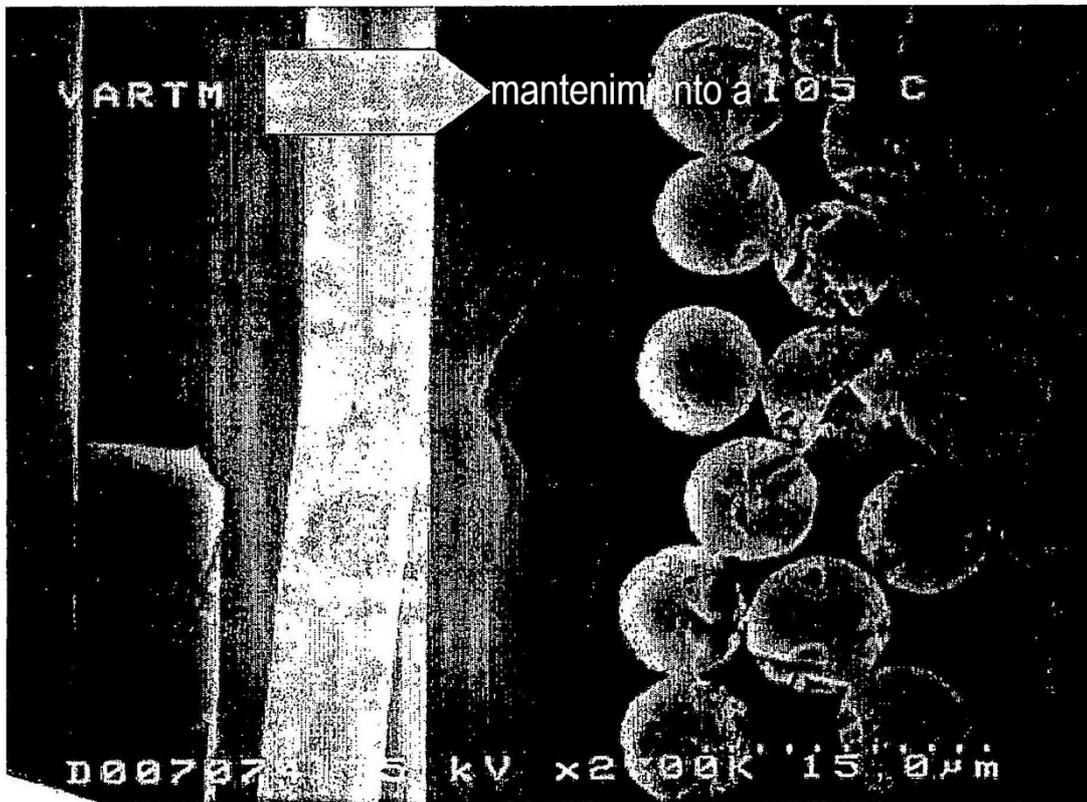
Figura E2a



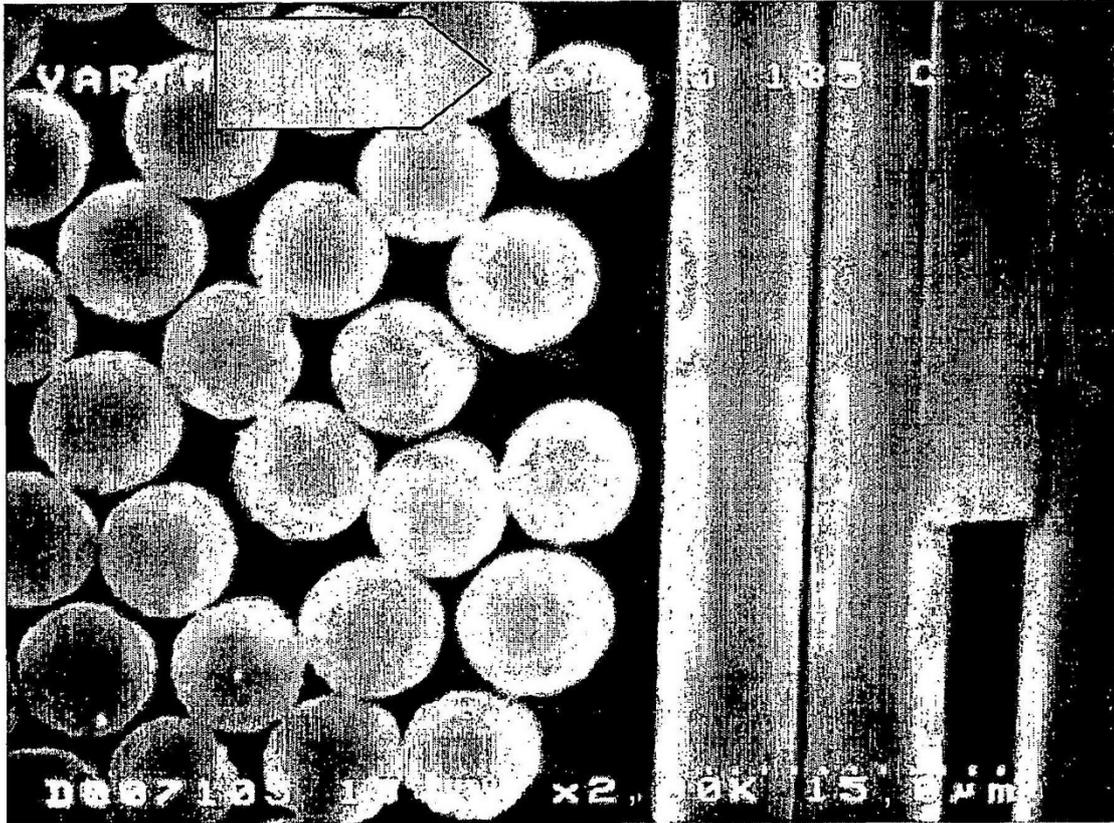
Trama



# Figura E2b



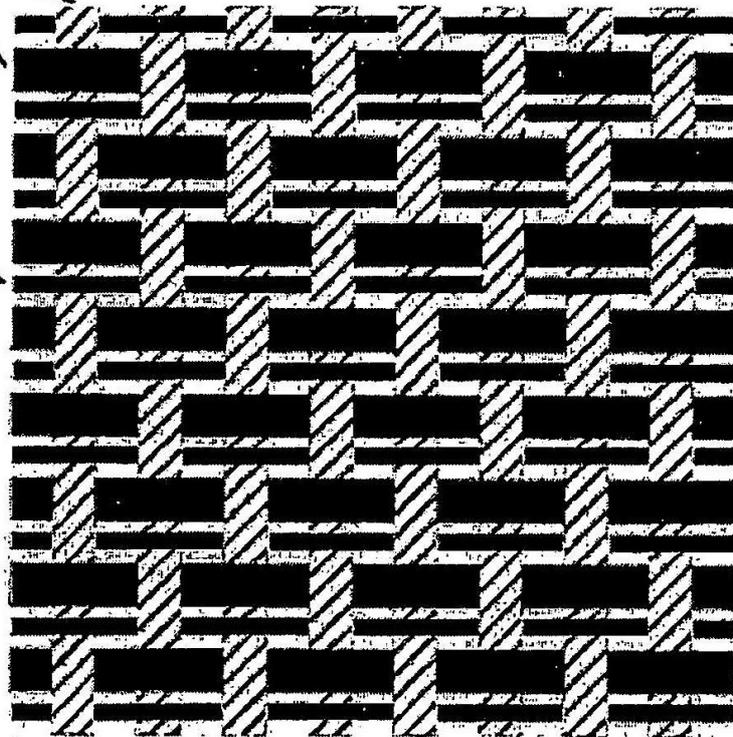
# Figura E2c



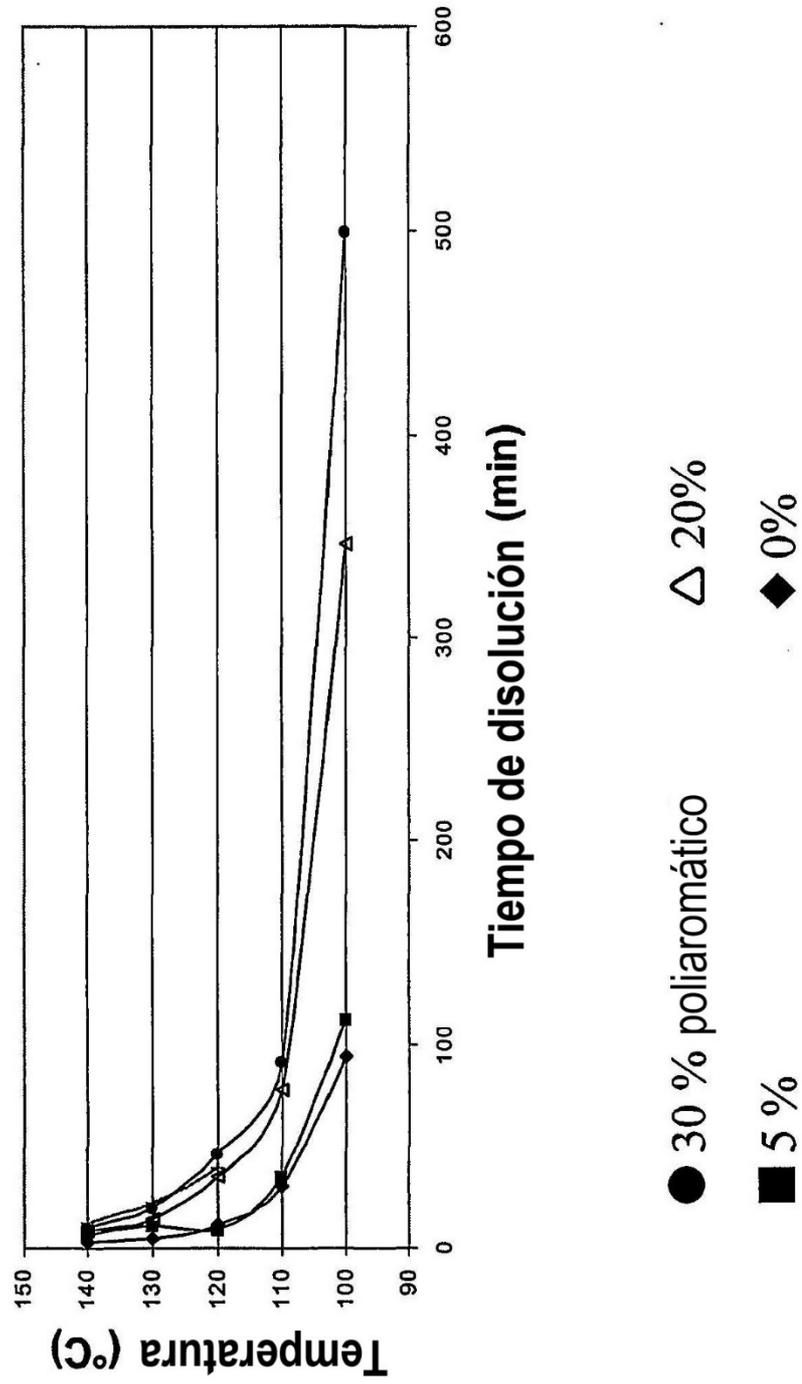
# Figura F2

Fibras de carbono

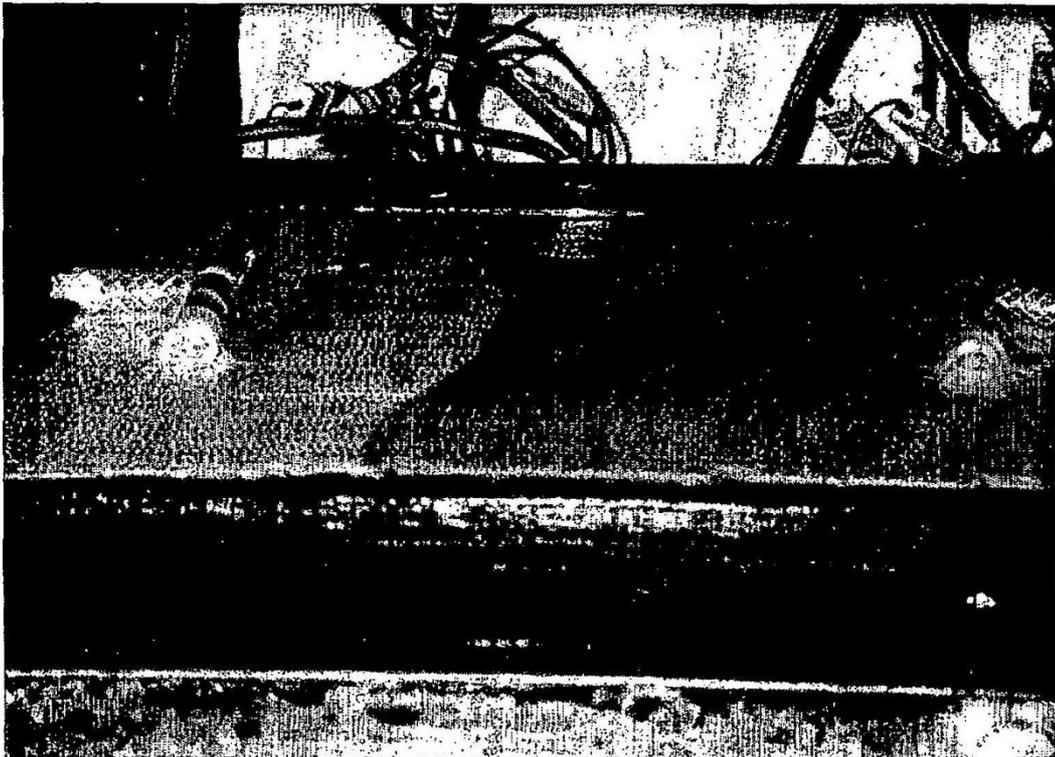
Fibras solubles



**Fig 4a - Influencia de la concentración de polisulfona en el tiempo de disolución de la fibra de polisulfona**



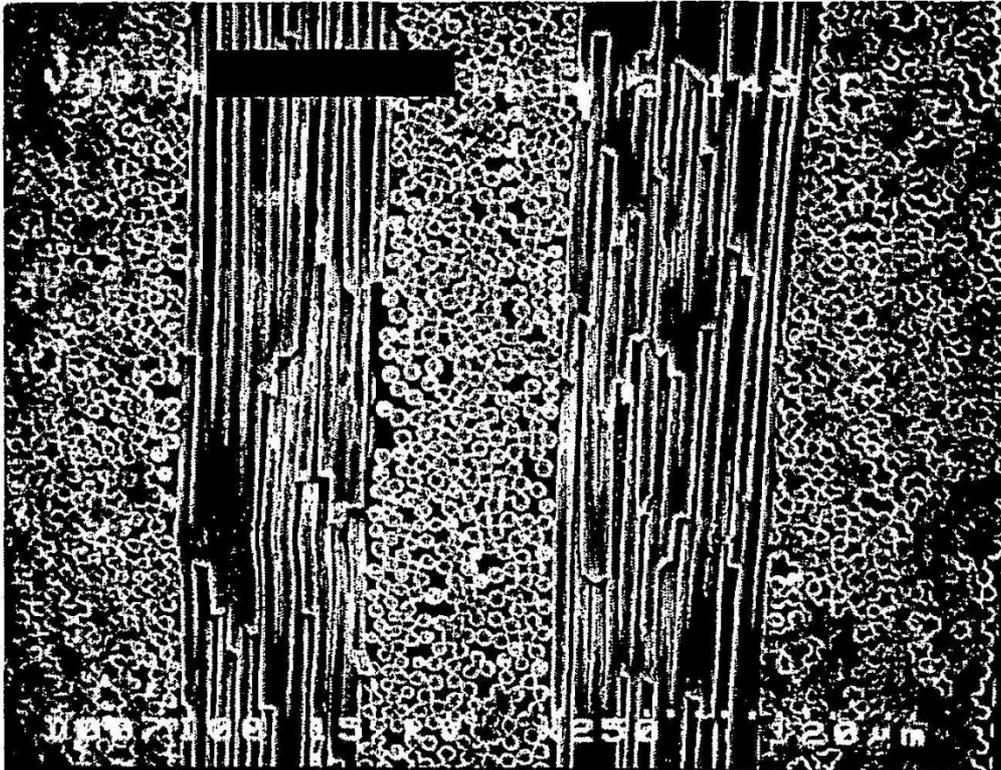
## Figura G2



Figuras G2 a y b



# Figura G2c



# Figura G2d

