



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 174**

51 Int. Cl.:
B29C 70/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07732140 .4**

96 Fecha de presentación : **23.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2013003**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Material endurecedor termoplástico y procedimiento asociado.**

30 Prioridad: **25.03.2006 GB 0606045**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.09.2011

73 Titular/es: **HEXCEL COMPOSITES LIMITED**
Duxford
Cambridge CB2 4QD, GB

72 Inventor/es: **Mortimer, Stephen y**
Cawse, John, Leslie

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 365 174 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

Material endurecedor termoplástico y procedimiento asociado

La presente invención se refiere a un material endurecedor termoplástico para utilizar en materiales compuestos.

5 Los materiales compuestos producidos a partir de una matriz polimérica y un material fibroso de refuerzo se utilizan en muchas aplicaciones comerciales, incluyendo la industria aeroespacial, artículos deportivos, transporte, ingeniería civil y generación de energía. Algunos de los materiales compuestos utilizados más comúnmente se producen a partir de resinas termoendurecibles con refuerzo de fibra de vidrio o de carbono. Las resinas epoxi son el tipo de polímero matriz más utilizado para aplicaciones de alto rendimiento, seguidas de las resinas fenólicas, ésteres cianato, bismaleimidias, benzoxacinas y otras sustancias químicas menos conocidas. Estas combinaciones de fibra y resinas de matriz polimérica endurecibles se utilizan en cada vez más procesos, de acuerdo con los requisitos de la aplicación específica. 10 Algunos métodos particularmente adecuados para la utilización de materiales compuestos son la preimpregnación (pregreg), la semi-impregnación (semi-preg), el moldeo por transferencia de resina (RTM), el moldeo por transferencia de resina asistido al vacío (VaRTM), la infusión de resina líquida (LRI), la infusión de películas de resina (RFI), la pultrusión, el moldeo asistido por presión y diversas variantes de éstos.

15 Las mejoras en las propiedades de los materiales compuestos se deben a distintas fuentes, siendo uno de los principales focos de desarrollo el aumento de la tenacidad de las piezas obtenidas de materiales compuestos. Las resinas epoxi son inherentemente bastante frágiles y se pueden endurecer incluyendo un caucho o un material termoplástico en la formulación de la resina. Los aditivos termoplásticos son preferibles, ya que el módulo y la temperatura de transición vítrea de la matriz endurecida se pueden mantener mediante la selección de un material termoplástico adecuado. El material termoplástico puede ser soluble o insoluble en la composición de resina no endurecida. Por consiguiente, las partículas termoplásticas insolubles son útiles *per se* como agentes endurecedores. Los materiales termoplásticos solubles sufren una separación de fases de la matriz durante la reacción de endurecimiento, formando así una morfología co-continua en la pieza endurecida final.

25 La selección de un tipo de proceso de material compuesto específico depende de muchos factores, incluyendo el coste, la conveniencia, la complejidad de la pieza a producir, aspectos de salud y seguridad y los requisitos de rendimiento mecánico. En general, se puede alcanzar un mayor rendimiento mediante el ensamblaje acertado de capas de láminas preimpregnadas. Esta es una operación muy trabajosa y es preferible utilizar RTM o algún otro método de inyección o infusión de resina. En el RTM se realiza una estructura infusible (o preforma) a partir de fibras de refuerzo y otros aditivos, incluyendo aglutinantes, y en la preforma se introduce resina líquida por inyección o infusión, endureciéndose la resina a temperatura elevada para formar un componente utilizable. 30

En general, los sistemas de material compuesto utilizados en la actualidad tienen muy buenas propiedades mecánicas y pueden resistir grandes esfuerzos de procedencias tales como impacto, tensión y cizalladura. Sin embargo, en la mayoría de los casos son deseables unas propiedades todavía mejores. En particular, es sabido que algunos métodos de procesamiento específicos plantean retos muy exigentes a los ingenieros de diseño. Por ejemplo, es muy difícil endurecer las resinas de RTM debido al aumento de la viscosidad de la resina cuando se disuelven agentes endurecedores termoplásticos de alto peso molecular en la resina líquida. Esto puede imposibilitar la inyección de la resina en una pieza grande, ya que la resina comienza a endurecerse antes de que la preforma esté completamente cargada de resina. A la inversa, si el agente endurecedor termoplástico o de caucho está disperso en la resina en forma de partículas no disueltas, estas partículas son filtradas por la preforma de fibra, lo que resulta en un gradiente de concentración del endurecedor o, de hecho, en un bloqueo completo de la posterior inyección/infusión de resina. 35 40

En el campo de los materiales compuestos preimpregnados se dispone de poca capacidad para situar con precisión los componentes en el sentido de la profundidad. Las partículas endurecedoras se pueden mezclar con la resina, pero, durante la impregnación del refuerzo de fibra de carbono, el refuerzo filtra estas partículas, creando en el material compuesto una región de capa intermedia rica en partículas endurecedoras. Sin embargo, esto dista de la situación ideal, ya que el proceso de filtración es difícil de controlar y algunas de las partículas son forzadas a entrar en las capas de fibra de carbono. 45

Ya se ha intentado en diversas ocasiones resolver el problema del endurecimiento de los componentes de infusión de resinas. Éstas incluyen el documento EP 1317501, que describe un sistema soluble para RTM en el que unas fibras poliméricas solubles (o modos de fibras tales como multifilamentos, cintas u otras combinaciones de éstos) se entretajan con estopas de carbono. Esta propuesta requiere la producción de fibras termoplásticas y la posterior tejedura u otro procesamiento para obtener un refuerzo de tela para su uso en ensamblados de material compuesto. Estas telas tejidas y no tejidas hiladas contienen puntos de cruce que pueden actuar como concentradores de esfuerzos, lo que conduce a una deformación puntual de las fibras de refuerzo. 50

El documento EP0496518 describe una película de membrana polimérica porosa a ser incorporada en un ensamblado de material compuesto donde el polímero se disuelve durante el proceso de endurecimiento. Aunque son útiles, estas películas han alcanzado un éxito comercial limitado, ya que no tienen una resistencia a la tracción tan alta como la de las películas no porosas. Por ello, la película se puede romper durante el procesamiento. 55

- 5 El documento US6737158 describe un material compuesto que incluye una capa endurecedora de membrana polimérica porosa. Las capas de la invención están hechas de politetrafluoroetileno (PTFE) expandido y permanecen insolubles durante todo el proceso de endurecimiento. Esta insolubilidad da lugar a una superficie de contacto termoplástica de resina débil. Esta superficie de contacto débil entre la capa intermedia y la matriz puede ser causa de una mala resistencia al agrietamiento entre capas, en especial en caso de exposición a un entorno húmedo.
- El documento JP 01320146 da a conocer una película no porosa con aberturas. Esta película no es suficientemente flexible para producir una preforma y no se disolvería por completo durante el tiempo de inyección, dando lugar a grandes volúmenes de material termoplástico en los que no hay ninguna fase de resina (epoxi).
- 10 El documento US 5288547 da a conocer un proceso para la preparación de un material compuesto que incluye fibras de refuerzo embutidas en una matriz de resina termoendurecible. La película de membrana porosa se define como una película polimérica porosa cuyos poros están interconectados.
- 15 Estas estructuras porosas interconectadas generan un área superficial específica muy grande. Un área superficial grande de la membrana tiende a favorecer una disolución más rápida de la membrana polimérica en la matriz de resina en un ensamblado de material compuesto. Si bien esto puede ser deseable en algunas aplicaciones, no lo es, por ejemplo, en el caso de las aplicaciones con infusión de resina. En este caso, si la membrana se disuelve muy rápidamente, se produce un efecto no deseado que consiste en un aumento de la viscosidad de la resina hasta un nivel que ralentiza su infusión posterior a través de las fibras de refuerzo.
- 20 La fabricación de ensamblados de material compuesto se divide en dos categorías generales: directa e indirecta. La fabricación directa permite producir un ensamblado de material compuesto endurecido sin que se forme ningún producto intermedio. En cambio, la fabricación indirecta produce una lámina preimpregnada que se puede endurecer parcialmente. El ensamblado de material compuesto endurecido se produce después fuera de línea.
- 25 Aunque las láminas preimpregnadas siguen siendo importantes en la industria, se está produciendo un cambio general a procesos de fabricación directa, tales como RTM y RFI. Generalmente, los procesos directos son preferibles porque eliminan los problemas asociados al almacenamiento de las láminas preimpregnadas. Además, los procesos directos reducen los residuos y disminuyen tanto los tiempos como los gastos de fabricación, ya que se elimina la necesidad de un paso de impregnación adicional. Los procesos directos también permiten obtener piezas de material compuesto más complejas.
- 30 La presente invención trata de proporcionar una membrana que resulte útil tanto en procesos de fabricación directos como en procesos indirectos, sirviendo dicha membrana para endurecer el ensamblado de material compuesto del que forma parte.
- De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una membrana no fibrosa con aberturas que comprende al menos un material polimérico termoplástico soluble, siendo dicho material al menos parcialmente soluble en un monómero e insoluble en un polímero derivado del monómero y teniendo la membrana una estructura porosa discreta.
- 35 En una realización, el monómero en el que el material termoplástico es soluble comprende uno o más materiales epoxi o de bismaleimida (BMI). Con la polimerización, el monómero forma un polímero termoendurecible.
- La invención tiene un uso particular, pero no exclusivo, en procesos de fabricación directa de materiales compuestos, tales como RTM y RFI.
- 40 Las membranas de la invención, que tienen una red de poros discretos, tienen típicamente una densidad de aproximadamente $0,8 \text{ g/cm}^3$. Para los fines de la presente invención, se considera que una membrana con una densidad superior a $0,5 \text{ g/cm}^3$ tiene una estructura porosa discreta.
- Una membrana que presenta una estructura porosa interconectada tiene típicamente un tamaño de poro medio inferior a una micra, mientras que la membrana de la invención, que tiene una estructura porosa discreta, tiene un tamaño de poro medio de aproximadamente 40 micras.
- 45 Las membranas aquí descritas están libres de puntos de cruce de las fibras que actúan como concentradores de esfuerzos.
- Está previsto que las membranas aquí descritas formen parte de un ensamblado de material compuesto endurecible. Por consiguiente, el término "soluble" significa aquí parcialmente soluble en una resina de matriz que forma parte del ensamblado. Además, la membrana sólo es soluble durante el endurecimiento del ensamblado.
- 50 Por tanto, las membranas aquí descritas se pueden producir con cualquier polímero termoplástico adecuado. El polímero solo está limitado por su capacidad para disolverse en la resina de matriz durante el endurecimiento de dicha resina. Estas resinas de matriz, tal como se describe más adelante, son típicamente resinas termoendurecibles.
- Polímeros termoplásticos adecuados para ser utilizados en la membrana de la presente invención incluyen cualquiera de los siguientes polímeros, por separado o en combinación: poliétersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES),

polifenilsulfona, polisulfona, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliurea, éter poliariílico, poliariilsulfuros y policarbonatos.

5 Aunque el grupo terminal del polímero elegido no es fundamental para la invención, son preferentes los grupos terminales reactivos para enlazar la membrana polimérica y la resina de matriz durante el endurecimiento. La formación de este enlace aumenta la tenacidad del ensamblado de material compuesto endurecido del que forma parte la membrana.

Preferentemente, los polímeros de la presente invención comprenden al menos un miembro enlazante para enlazar entre sí la membrana polimérica y la resina de matriz durante el endurecimiento. El miembro enlazante puede ser un grupo terminal particular o un grupo funcional de cadena lateral presente en el polímero.

10 Los grupos terminales y/o de cadena lateral adecuados incluyen cualquiera de los siguientes grupos, por separado o en combinación: hidroxilo, cloro, amino, isocianato, cianato, glicidilo, carboxilo, nitro y sulfato.

El polímero tiene preferentemente un peso molecular promedio en número entre 100 y 10.000.000 daltons y de forma especialmente preferente entre 10.000 y 1.000.000 daltons.

15 Las membranas aquí descritas pueden comprender múltiples aberturas de diferentes formas que producen una estructura calada. Ventajosamente, la forma y la frecuencia de las aberturas se pueden adaptar a las características físicas específicas, por ejemplo la viscosidad de la resina para que ésta pueda fluir a través de las aberturas y se distribuya uniformemente por todo el ensamblado de material compuesto.

20 La presencia de aberturas elimina la necesidad de perforar mecánicamente una membrana continua para facilitar el flujo de resina a través de la misma. Las membranas producidas de acuerdo con la matriz aquí descritas son más fuertes que las membranas perforadas mecánicamente, de modo que el riesgo de rotura durante su producción es mínimo.

Las aberturas de la presente invención pueden adoptar diferentes formatos patrón. Ejemplos no limitativos incluyen: tejido (denominado patrón de hilo), celosía, enrejado, malla, estera, red, punteado, piramidal, hexagonal, romboide, batido, estriado, rombo y rejilla.

25 Una membrana puede presentar más de un formato patrón para obtener propiedades particulares. Por ejemplo, la combinación de formatos patrón puede dar como resultado una resistencia o una capacidad de infusión preferente en un área particular de la membrana.

30 Estos diversos patrones permiten adaptar una membrana a un sistema particular. La selección del patrón depende de la viscosidad de la resina de matriz del ensamblado de material compuesto. Obviamente, una resina de menor viscosidad puede pasar a través de una abertura de menor tamaño y al contrario. En caso de una membrana de resina soluble, la infusión de un laminado que incluye una membrana tal como se describe aquí se ha de realizar a una temperatura inferior a la temperatura de disolución de la membrana para evitar el lavado o el aumento de viscosidad.

35 Aunque las membranas arriba descritas tienen un aspecto similar al de un tejido, estas membranas no son fibrosas. Es su naturaleza no tejida la que otorga a las membranas aquí descritas una ventaja significativa con respecto a los materiales fibrosos del estado anterior de la técnica. Las membranas aquí descritas no incluyen puntos de cruce entre las fibras, como aquellos de las telas tejidas, que provocan una deformación local de las fibras de refuerzo. Además, las membranas aquí descritas tienen un espesor uniforme. Esto es una ventaja especial para los procesos de infusión en vacío, ya que proporciona un espesor reducido entre capas y permite producir materiales compuestos con una mayor proporción en volumen de fibras, tal como se requieren en la industria aeroespacial.

40 Las membranas aquí descritas tienen preferentemente un peso por unidad de superficie de entre 3 y 50 gm^{-2} y de forma especialmente preferente entre 5 y 25 gm^{-2} .

En las membranas aquí descritas, preferentemente entre el 1 y el 90% del área superficial de la membrana tiene aperturados, para estar abierta. De forma especialmente preferente entre el 5 y el 50% del área superficial de la membrana tiene aberturas, para estar abierta.

45 Las membranas aquí descritas pueden incluir uno o más componentes adicionales útiles en el material compuesto endurecido del que forma parte la membrana. Estos componentes incluyen, sin limitación, cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: partículas endurecedoras, materiales de carga, agentes intumescentes, materiales ignífugos, pigmentos, partículas conductoras, resinas y agentes endurecedores.

50 Las partículas endurecedoras pueden incluir cualquiera de las siguientes partículas, por separado o en combinación: poliamidas, copoliámidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polieteretercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polímeros de hidrocarburo de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, PTFE, elastómeros y elastómeros segmentados.

Preferentemente, las partículas endurecedoras constituyen entre el 0,1% y el 80% en peso del peso total de la membrana y de forma especialmente preferente entre el 1% y el 50% en peso del peso total de la membrana.

Los materiales de carga adecuados incluyen cualquiera de los siguientes materiales, por separado o en combinación: sílices, alúminas, titanios, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio.

Preferentemente, los materiales de carga constituyen entre el 0,1% y el 30% en peso del peso total de la membrana.

- 5 Partículas conductoras adecuadas incluyen cualquiera de las siguientes partículas, por separado o en combinación: plata, cobre, oro, aluminio, níquel, grados de carbón conductor, fullerenos esféricos, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. También se pueden utilizar materiales de carga con revestimiento metálico, por ejemplo partículas de carbono revestidas con níquel y partículas de cobre revestidas con plata.

Preferentemente, las partículas conductoras constituyen entre el 0,1% y el 98% en peso del peso total de la membrana y de forma especialmente preferente entre el 10% y el 90% en peso del peso total de la membrana.

- 10 Ventajosamente, las membranas aquí descritas pueden ser utilizadas como vehículos para el suministro preciso de fracciones en un lugar particular de un ensamblado. Esto resulta particularmente ventajoso para el emplazamiento de fracciones en un ensamblado en el sentido de la profundidad.

- 15 Durante el endurecimiento de un ensamblado de material compuesto, el material polimérico de la membrana se disuelve, dejando las fracciones insolubles situadas con precisión, en el sentido de la profundidad, en el ensamblado endurecido.

Fracciones insolubles adecuadas para ser incluidas en la membrana incluyen cualquiera de las siguientes fracciones, por separado o en combinación: intumescentes, pigmentos, agentes de desmoldeo, partículas de tamaño nanométrico y partículas conductoras.

- 20 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona el uso de una membrana con aberturas no fibrosa, al menos parcialmente soluble, que incluye al menos un material polimérico termoplástico soluble para suministrar al menos una fracción insoluble en un emplazamiento preciso dentro de un ensamblado de material compuesto endurecido, teniendo dicha membrana una estructura porosa discreta.

La presente invención también proporciona un ensamblado de material compuesto con excelentes propiedades de tenacidad, pudiendo controlarse el emplazamiento del agente endurecedor dentro del ensamblado.

- 25 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un ensamblado de material compuesto endurecible que incluye una resina de matriz polimérica, un material de refuerzo fibroso y al menos una membrana con aberturas no fibrosa, al menos parcialmente soluble, comprendiendo dicha membrana al menos un material polimérico termoplástico soluble en la resina de matriz y teniendo dicha membrana una estructura porosa discreta.

- 30 Los ensamblados de la presente invención se pueden preparar mediante procesos directos o indirectos. Es decir, los ensamblados de la presente invención se pueden preimpregnar, un proceso indirecto, y preparar incorporando las capas en el ensamblado durante el proceso de preimpregnación. Alternativamente se puede tratar de ensamblados preparados mediante procesos directos, como RTM, VaRTM o RFI.

- 35 Para la preimpregnación realizada mediante un proceso con disolventes, la membrana se intercalaría o consolidaría sobre el refuerzo justo antes del enrollamiento final del producto. En los procesos de preimpregnación por fusión en caliente, la membrana se puede laminar sobre el refuerzo antes del enrollamiento final o se puede disponer sobre el refuerzo o dentro del mismo antes de combinar el refuerzo con la película de matriz. Estas técnicas son conocidas por los expertos en la materia.

- 40 En los procesos RTM, VaRTM, RFI, los ensamblados se preparan aplicando las membranas aquí descritas al material fibroso seco de las preformas. Existen algunos materiales de refuerzo, tales como textiles multiaxiales, en los que es posible situar la membrana entre las capas individuales que constituyen el textil. La resina de matriz tiene una viscosidad tal que, durante la etapa de inyección de resina, la resina pasa a través de la membrana al interior del material fibroso. Estas tecnologías están descritas en el capítulo 9 de "Manufacturing Processes for Advanced Composites", F.C. Campbell, Elsevier, 2004.

- 45 Las matrices termoendurecibles preferentes para procesos RTM son epóxidos o bismaleimidias (BMI). Algunos ejemplos de epoxi adecuados son: HexFlow® RTM 6 o RTM 120. Una matriz de BMI típica es HexFlow® RTM 651. El HexFlow® VRM 34 se puede utilizar para aplicaciones de moldeo por transferencia de resina asistido a vacío (VaRTM). Todos los materiales arriba indicados se pueden adquirir en Hexcel Composites, Duxford, Reino Unido.

- 50 Las fibras de refuerzo se pueden seleccionar de entre cualquiera de las siguientes fibras de alto rendimiento comerciales, que se pueden utilizar por separado o en combinación: aramida (por ejemplo Kevlar™), vidrio, carbono, cerámica, cáñamo o poliolefina. Las fibras de carbono son el material preferente, en particular fibras de módulo estándar o intermedio de 3.000-24.000 filamentos por estopa de fibra. La forma de refuerzo deseable consiste en una estructura textil tejida o no rizada con un peso por unidad de superficie de fibra de 150-1.000 gm⁻². Los estilos de tejido típicos incluyen tafetán, satén y sarga. Los refuerzos no rizados o multiaxiales pueden tener números de capas y orientaciones de fibra tales como +45/-45; 0/+45/-45; 0/+45/-45/90. Estos estilos son bien conocidos en el campo de los refuerzos de

materiales compuestos y se pueden adquirir de diversas compañías, incluyendo Hexcel Reinforcements, Villeurbanne, Francia. La presente invención también proporciona un método para producir las membranas aquí descritas.

5 Por consiguiente, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de una membrana porosa con aberturas no fibrosa, al menos parcialmente soluble, que comprende al menos un material polimérico termoplástico soluble, incluyendo dicho método los pasos consistentes en:

- a) preparar una solución dopada de polímero que comprende dicho material polimérico termoplástico en el disolvente;
- b) vaciar dicha solución dopada;
- c) poner la solución dopada vaciada en contacto con un agente coagulante para formar una membrana;
- 10 d) retirar al menos parte del disolvente de la membrana; y
- e) secar la membrana.

El método de la presente invención también es preferible a los procesos de vaciado del estado anterior de la técnica, ya que éstos no permiten formar estructuras microporosas definidas con precisión.

15 La solución dopada de polímero se prepara disolviendo el material polimérico en un disolvente o en una mezcla de disolventes. Se puede utilizar cualquier disolvente convencional para la preparación de soluciones poliméricas. No obstante, los disolventes preferentes son aquellos que son esencialmente miscibles por completo en agua. Disolventes adecuados especialmente preferentes son disolventes apróticos, siendo especialmente preferentes los disolventes apróticos polares.

20 Por consiguiente, disolventes adecuados para ser utilizados en el método de la presente invención incluyen cualquiera de los siguientes disolventes, por separado o en combinación: sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, 1-metilpirrolidona, tetrametilurea, gamma-butirolactona, carbonato de propileno y carbonato de etileno.

25 El disolvente o la mezcla de disolventes mencionados también pueden incluir un codisolvente para modificar las características de solución del disolvente. Los codisolventes adecuados incluyen cualquier disolvente que sea totalmente miscible con cualquiera de los disolventes arriba mencionados. Ejemplos adecuados incluyen éteres glicólicos y alcoholes.

El disolvente a utilizar con la presente invención puede contener otros aditivos solubles que ayudan en las etapas de coagulación y lavado del proceso, por ejemplo cloruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, acetato de sodio, agentes tensioactivos tales como dodecilsulfato de sodio y similares.

30 La solución dopada de polímero de la presente invención comprende preferentemente entre el 5% y el 90% en peso de polímero, de forma especialmente preferente entre el 5% y el 50% en peso de polímero y de forma totalmente preferente entre el 10% y el 35% en peso de polímero.

35 La solución dopada de polímero también puede comprender uno o más componentes adicionales útiles en los materiales compuestos endurecidos. Estos aditivos incluyen, sin limitación, cualquiera de los siguientes aditivos, por separado o en combinación: partículas endurecedoras, materiales de carga, agentes intumescentes, materiales ignífugos, pigmentos, partículas conductoras, resinas y agentes de endurecimiento. De hecho, cualquier material que sea insoluble en los líquidos de coagulación y lavado se puede añadir a la solución dopada de polímero.

Más arriba se han descrito ejemplos de componentes adicionales adecuados en relación con la membrana *per se*.

40 También se pueden incluir componentes químicamente reactivos en la solución dopada de polímero. Los componentes reactivos adecuados preferentemente son insolubles en los líquidos de coagulación y lavado utilizados en el proceso de la presente invención. En la práctica, la mayor parte de las resinas epoxi, resinas de éster cianato y la mayor parte de los agentes de endurecimiento utilizados en los sistemas termoendurecibles son muy insolubles en agua y, por consiguiente, son adecuados para su uso en la presente invención.

La solución dopada de polímero se puede vaciar sobre un sustrato o directamente sobre un rodillo de estampación, tal como un rodillo de huecograbado de los utilizados en los procesos de impresión.

45 Los sustratos adecuados incluyen materiales laminados que comprenden polietileno y copolímeros de etileno, polipropileno orientado, polipropileno y copolímeros de propileno, poliamida, poliéster y materiales similares. Los sustratos pueden no estar tratados o pueden presentar un revestimiento superficial. Los materiales de revestimiento superficial adecuados incluyen compuestos de desmoldeo de silicona, siendo particularmente preferentes el polietileno y el polietileno de baja densidad.

50 Alternativamente, el sustrato puede ser poroso y presentar la forma de una o más cintas continuas. Estos sustratos son bien conocidos en la industria papelera y pueden incluir una malla metálica, malla de fibra, fieltro o similar. Una

disposición así permite una mayor eficiencia de lavado y una fabricación más rápida, con menor tendencia a la rotura del material de película.

Para obtener una membrana con aberturas con un patrón de estructura calada particular, el sustrato se graba adecuadamente con el fin de crear dicho patrón.

5 Después del vaciado, el material se pone en contacto con un agente de coagulación para formar una película. Dicho agente de coagulación puede consistir en un baño de coagulación que incluye un líquido de coagulación. El líquido de coagulación puede ser agua u otro líquido tal como metanol, etanol, propanoles, acetona y sus mezclas acuosas. Durante la coagulación, el polímero se separa formando una membrana que tiene una estructura microporosa.

10 Después de la coagulación, la membrana polimérica se pasa a través de al menos un baño de lavado para eliminar todo el líquido de coagulación de la membrana. El baño de lavado contiene agua, que opcionalmente incluye aditivos y disolventes tales como alcoholes para aumentar la tasa de lavado, enzimas u otros agentes para acelerar la degradación de los disolventes extraídos, humectantes, antiespumantes y similares. La etapa de lavado se puede llevar a cabo ventajosamente utilizando agua caliente (hasta 50°C) y/o agitando para aumentar adicionalmente la tasa de eliminación del disolvente.

15 También se pueden emplear otros métodos para aumentar la tasa de eliminación de los disolventes, por ejemplo ultrasonidos.

20 Para producir una membrana con una estructura microporosa interconectada es preferible eliminar la mayor parte del disolvente de la membrana durante la etapa de lavado. Después del lavado es preferible que la membrana comprenda un máximo de un 10% de disolvente con respecto al peso total de la membrana, y de forma especialmente preferente la membrana comprende un máximo de un 5% de disolvente con respecto al peso total de la membrana. Durante el proceso de secado se puede eliminar más disolvente.

25 Para producir una membrana con una estructura microporosa esencialmente discreta es preferible eliminar hasta un 90% del disolvente de la membrana. Si se elimina demasiado disolvente no se puede producir una membrana con una red de poros discretos. En este caso, durante el posterior proceso de secado, los poros interconectados con tamaños inferiores a una micra formados durante la coagulación se convierten en poros discretos con un tamaño de micras.

30 Después del lavado, la membrana se seca. El secado se lleva a cabo preferentemente utilizando uno o más hornos. Dicho esto, la membrana se puede secar a temperatura ambiente, es decir, a 20-25°C. Típicamente, el secado tiene lugar a una temperatura entre 70°C y 200°C. No obstante, la temperatura precisa depende de la naturaleza del polímero del que está hecha la membrana y del sustrato, etc. Evidentemente, el secado de la membrana a una temperatura elevada acelera el procedimiento de secado.

En otra realización de la invención, la membrana se realiza vaciando la solución dopada de polímero sobre un velo preexistente.

35 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención está prevista una membrana con aberturas al menos parcialmente soluble, que comprende al menos un material termoplástico soluble fijado a un sustrato, teniendo el material termoplástico una estructura porosa discreta.

El sustrato no tejido preferentemente insoluble proporciona resistencia y permite introducir fácilmente cantidades bajas de polímeros solubles en un material compuesto. La superficie de contacto de resina entre el material de velo sustrato y la matriz de resina se endurece, con lo que se otorga una tenacidad adicional a la pieza de material compuesto final.

40 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una membrana con aberturas al menos parcialmente insoluble, que comprende al menos un material termoplástico soluble fijado a un sustrato, teniendo el material termoplástico una estructura porosa discreta, método que comprende los pasos de:

a) preparar una solución dopada de polímero que comprende dicho material termoplástico polimérico en disolvente;

b) proporcionar un sustrato;

45 c) revestir el sustrato con la solución dopada de polímero;

d) coagular la solución dopada de polímero para formar una membrana que comprende el polímero y el sustrato;

e) eliminar al menos parte del disolvente de la membrana; y

f) secar dicha membrana.

50 En una realización de la invención, el sustrato comprende un material no tejido. En un caso ideal, el sustrato comprendería un material utilizado para fibras de refuerzo en materiales compuestos. Por tanto, el sustrato comprende idealmente cualquiera de los siguientes materiales, por separado o en combinación: aramida, vidrio, cerámica, cáñamo,

poliamida o poliolefina. Las fibras de poliamida o carbono son particularmente útiles para formar el sustrato. La firma francesa Protechnic comercializa un sustrato adecuado con un peso de 5 gramos por metro cuadrado.

Esta denominada membrana híbrida tiene idealmente un peso por unidad de superficie de 1 a 25 y/o un espesor de 5 μm a 25 μm .

- 5 La membrana híbrida se puede aplicar a una lámina preimpregnada como una capa separada, tanto próxima al refuerzo de la lámina preimpregnada como sobre la superficie de resina, o se puede utilizar de otro modo en un proceso directo, por ejemplo dentro de una preforma de RTM. La membrana híbrida se puede aplicar antes, durante o después del proceso de impregnación para una impregnación de película estándar de fibras tejidas o unidireccionales. Una aplicación preferente, pero no exclusiva, tiene lugar en los procesos de fabricación directa de materiales compuestos, en particular aquellos que comprenden refuerzos unidireccionales.
- 10

Al igual que anteriormente, en esta realización de la invención el material termoplástico se somete idealmente a un tratamiento térmico para reducir su velocidad de disolución en la resina de matriz.

El material termoplástico se puede aplicar sobre el sustrato con cualquier patrón deseado.

La invención se describe a continuación únicamente a modo de ejemplo y con referencia a las figuras adjuntas, donde:

- 15 Fig. 1: representación en diagrama de una realización del proceso de la presente invención;
 Fig. 2: representación en diagrama de una segunda realización del proceso de la presente invención;
 Fig. 3: representación en diagrama de una tercera realización del proceso de la presente invención;
 Fig. 4a-4d: representaciones en diagrama de cuatro realizaciones de membranas de la presente invención con diferentes disposiciones de aberturas;
- 20 Fig. 5: microfotografía de un ensamblado de material compuesto en el que aparecen partículas de poliamida insoluble (OrgasolTM) situadas con precisión dentro del mismo;
 Fig. 6: microfotografía de un ensamblado de material compuesto hecho de una membrana que comprende poros discretos y en el que aparecen partículas de poliamida (OrgasolTM) situadas con precisión dentro del mismo;
 Fig. 7: microfotografía de un ensamblado de material compuesto hecho de una membrana que comprende poros discretos;
- 25 Fig. 8: representación en diagrama de otra realización del proceso de la invención;
 Fig. 9: micrografía del material no tejido antes de revestirlo con PES termoplástico;
 Fig. 10: micrografía del material no tejido de la figura 9 revestido con PES termoplástico; y
 Fig. 11: micrografía de otra membrana según la invención.

- 30 La figura 1 muestra un equipo de procesamiento en el que un sustrato 1 pasa sobre un rodillo 2. El sustrato está grabado adecuadamente para producir una membrana con una disposición de poros particular. La solución dopada de polímero contenida en el recipiente 3 se aplica sobre el sustrato 1 mediante un cabezal de revestimiento 4. Una rasqueta 5 controla el espesor del revestimiento de la solución dopada aplicada sobre el sustrato, proporcionando así un sustrato revestido con una membrana de la presente invención.

- 35 El sustrato revestido 6 entra a un baño de coagulación 7 y a continuación pasa a través de un baño de lavado 8 vía múltiples rodillos 9. Unas cuchillas de aire 10 eliminan el agua de la superficie del sustrato revestido. Después, el sustrato revestido pasa a través de una secadora 11 antes de enrollarlo en una bobina 12. La membrana permanece sobre el sustrato para facilitar su uso.

- 40 La figura 2 muestra una variación del equipo de procesamiento mostrado en la figura 1. En este caso, un sustrato 1 pasa sobre un rodillo 2. La solución dopada de polímero contenida en el recipiente 3 se aplica sobre el sustrato 1 mediante un cabezal de revestimiento 4. Una rasqueta 5 controla el espesor del revestimiento aplicado sobre el sustrato, proporcionando así un sustrato revestido con una membrana de la presente invención. El sustrato revestido 6 entra en un baño de coagulación 7. A continuación, el sustrato revestido pasa a través de un baño de lavado 8 vía múltiples rodillos 9. Unas cuchillas de aire 10 eliminan el agua de la superficie del sustrato revestido 6. El sustrato 1 y el revestimiento se separan. El sustrato se enrolla en una bobina 12. El revestimiento pasa a través de secadoras 11 y se enrolla en otra bobina 14. El revestimiento se puede aplicar sobre un segundo sustrato, que puede ser igual o diferente al sustrato original 1, antes del rodillo 14 o en el mismo.
- 45

- La figura 3 muestra un rodillo de huecograbado 15 sobre el que se aplica la solución dopada de polímero contenida en el recipiente 3 mediante un cabezal de revestimiento 4. La superficie del rodillo de huecograbado es tal que la membrana producida tiene la disposición de poros deseada. Una rasqueta 5 controla el espesor del revestimiento de la
- 50

5 solución dopada aplicada sobre el rodillo 15. Después de su aplicación sobre el rodillo, la solución dopada se coagula mediante la aplicación de un coagulante con el aplicador 16. Está prevista una cuchilla de aire 17 para secar el rodillo, la solución dopada vaciada pasa a través de un baño de coagulación 7 y después a través de un baño de lavado vía múltiples rodillos 9, con lo que se proporciona una membrana de acuerdo con la presente invención. Unas cuchillas de aire 10 eliminan el agua superficial de la superficie de la membrana. Después, la membrana pasa a través de una secadora 11 antes de ser enrollada en una bobina 12.

En las figuras 4a a 4d se muestran posibles disposiciones de abertura en relación con la estructura de aberturas de las membranas aquí descritas.

La figura 4a muestra una disposición de aberturas elípticas.

10 La figura 4b muestra una disposición de aberturas hexagonales.

La figura 4c muestra una disposición de aberturas triangulares.

La figura 4d muestra una disposición de aberturas cuadradas.

15 La figura 5 muestra un ensamblado de material compuesto endurecido 18 que tiene un refuerzo de fibra de carbono 19 y una zona rica en resina 20. Entre dicho refuerzo 19 y dicha zona de resina 20 se sitúan con precisión partículas de poliamida insolubles 21 (Orgasol™).

La figura 6 muestra un ensamblado de material compuesto endurecido 22 que tiene refuerzo de fibra de carbono 23 y 24 y en el que las fibras del refuerzo están situadas perpendicularmente entre sí. Se puede ver una capa intermedia 25 rica en resina que comprende la membrana solubilizada y separada en fases, y partículas de poliamida.

20 La figura 7 muestra el ensamblado de material compuesto endurecido 22 a mayor aumento. También se puede ver la matriz de base 27.

25 La figura 8 muestra un equipo de procesamiento 30 en el que un velo 31 de 5 gramos por metro cuadrado de material de poliamida no tejida procedente de un rodillo 32 pasa sobre un rodillo de revestimiento 33 que reviste el velo 31 con una solución dopada de polímero procedente de un depósito de solución dopada de polímero 34. La solución dopada de polímero comprende una mezcla de DMSO (sulfóxido de dimetilo), PES (poliétersulfona) y poliamida Orgasol™. Las telas de polietileno superior e inferior 35, 36 proporcionan soporte al velo. El velo revestido pasa a través de un baño de coagulación 37 y acto seguido a través de dos baños de lavado 38, 39 cargados de agua. El sustrato revestido húmedo pasa después a un rodillo de almacenamiento 40. A continuación, el rodillo 40 pasa a través de hornos verticales (no mostrados) para obtener un producto seco acabado unido a las telas de polietileno que se pueden desprender con facilidad.

30 El producto final, sin incluir las telas de polietileno, pesaba aproximadamente 6 a 7 gramos por metro cuadrado y contenía aproximadamente 2-3 gramos por metro cuadrado de PES.

35 La figura 9 muestra el material de velo de poliamida utilizado en el proceso ilustrado en la figura 8. Se pueden ver los elementos fibrosos del velo. Comparando esto con la figura 10, que muestra una micrografía del velo revestido, se puede observar la PES solidificada como material transparente entre los elementos fibrosos del velo. Igualmente se puede observar el Orgasol no disuelto, que proporciona una tenacidad adicional al laminado endurecido, en forma de pequeños puntos negros.

La figura 10 muestra el material termoplástico de PES seco aplicado sobre el velo. Éste presenta una disposición de poros discretos.

40 La presente invención también se describe adicionalmente más abajo únicamente de forma ilustrativa y con referencia a los siguientes ejemplos.

Los ejemplos 1 a 3 describen la preparación de membranas de baja porosidad, es decir, membranas que presentan poros discretos. También se describe un ejemplo de su uso como elementos endurecedores en laminados RTM.

Los ejemplos 4 y 5 describen la preparación de membranas porosas con diversos aditivos en la solución dopada de polímero.

45 El ejemplo 6 describe una membrana híbrida que comprende un material termoplástico poroso aplicado sobre un sustrato.

Ejemplo 1

50 10 g de cloruro de litio se disolvieron en agua y se completaron hasta 40 ml. Esta solución se añadió a 1.960 ml de N-metilpirrolidona (NMP). A esta mezcla se añadieron 500 g de polietersulfona (Sumikaexel, Suminmoto, Japón). La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se disolvió la PES. Después se añadieron 50 g de Orgasol 1002DNatI (Arkema) a la mezcla y ésta se agitó. Utilizando una línea de impresión piloto, la solución dopada así

5 formada se vació desde un cazo mediante un rodillo de huecograbado ligeramente grabado sobre un sustrato de polietileno grabado de 30 cm de anchura con un patrón hexagonal, eliminándose la solución dopada en exceso con una rasqueta. La tela se pasó a través de un depósito de agua a 20°C a una velocidad de 7 metros/minuto para coagular la solución dopada y eliminar parte del disolvente NMP. La coagulación se producía en una distancia de 10 cm. La tela húmeda se enrolló y, a continuación, la membrana de PES así formada se separó del sustrato y longitudes de la rejilla permitieron el equilibrio bajo condiciones ambiente durante 15 horas. La rejilla inicialmente blanca era prácticamente transparente en esta etapa. Finalmente se retiraron las trazas de disolvente residuales de la membrana lavando la rejilla en agua durante 24 horas y secando la misma.

Ejemplo 2

10 Se preparó una solución dopada de PES como en el ejemplo 1 utilizando 1.600 g de PES, 7.480 ml de sulfóxido de dimetilo en lugar de NMP y 160 ml de una solución al 25% de cloruro de calcio en agua en lugar del cloruro de litio. Después se incorporaron a la mezcla, por agitación, 688 g de Orgasol 1002 DNatl. La solución dopada resultante se vació formando una rejilla utilizando un procedimiento similar al descrito con referencia al ejemplo 1, excepto que se llevó a cabo un secado preliminar pasando la rejilla parcialmente lavada a través de hornos calentados a 90°C y 106°C, a una velocidad de la tela de 1 metro/minuto. La rejilla se lavó finalmente dejándola libre de disolventes residuales mediante inmersión en agua y secado. La tela resultante era semitransparente.

Ejemplo 3

20 Se preparó una membrana de PES de baja porosidad del mismo modo que en el ejemplo 2, excepto que las temperaturas del horno fueron de 100°C - 106°C y la velocidad de línea era de 0,5 metros/minuto. El contenido final de disolvente medido fue del 2,8% y en este caso se omitió la etapa de lavado final. La membrana resultante era semitransparente.

Preparación de laminados mediante moldeo por transferencia de resina

25 Una preforma de fibra de carbono de 16 capas (600 x 300 mm) se ensambló en una estratificación quasi-isotrópica de cinta de fibra UD seca Hexcel AS7 de 268 gramos por metro cuadrado. Entre cada capa se añadió una membrana de PES de aproximadamente 15-20 gramos por metro cuadrado formada mediante el proceso recién descrito, tal como se muestra en la tabla más abajo.

30 Después, la preforma se colocó en un útil de metal cerrado con una cavidad de un tamaño de 4,0 mm. El útil de moldeo se calentó a una temperatura de 90°C y después se inyectó en el mismo una resina RTM epoxi (RTM 6 disponible en Hexcel Composites Ltd., Dagneux, Francia). Después de la inyección de la resina, la temperatura del útil se aumentó a 180°C y el laminado se endureció durante 2 horas a 180°C. El laminado acabado se sometió a exploración-c y el resultado mostró que la infusión del laminado había tenido éxito y que no había ninguna porosidad. Después, el laminado se cortó en muestras de ensayo para la realización de ensayos CAI (compresión después de impacto), OHC (compresión en orificio abierto) y resistencia de apoyo. Estos ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con los siguientes procedimientos de ensayo de Airbus Industries: CAI (AITM 1.0010); OHC (AITM 1.0008); y resistencia de apoyo (AITM 1.0009). En los ensayos CAI, todos los impactos se realizaron con una energía de impacto de 30 J. También se realizó un laminado de referencia similar sin la membrana de PES y se ensayó del mismo modo. La siguiente tabla muestra los resultados del laminado de referencia y de una serie de materiales de membrana de PES, que se indican como resultados reales y como resultados normalizados para una fracción en volumen de fibras de un 60%.

Ejemplo	Laminado	CAI, MPa		OHC, MPa		Apoyo, MPa	
		real	normaliz.	real	normaliz.	real	normaliz.
Control	RTM 6	169	169	286	286	859	859
1	RTM 6, membrana PES + 10% Orgasol	206	214	283	298	887	879
2	RTM 6, membrana PES + 10% Orgasol	207	222				
3	RTM 6, membrana PES + 30% Orgasol	200	212	287	302	838	874
4	RTM 6, membrana PES + 10% Orgasol, 2,8% disolvente	204	210	280	293	829	859

40 Los resultados de los ensayos mecánicos muestran un aumento en la CAI en los laminados de membrana de PES, lo que demuestra el efecto endurecedor de los materiales en rejilla. Además, los resultados de los ensayos de OHC y resistencia de apoyo muestran que estas propiedades no se reducen por la presencia de la rejilla. Por otro lado, la presencia de hasta aproximadamente un 3% de disolvente residual en la rejilla no tuvo ningún efecto significativo en las propiedades mecánicas.

Ejemplo 4

Una solución de 0,5 gramos de cloruro de litio en 1,5 gramos de agua se añadió a 98 ml de 1-metilpirrolidinona y a esta mezcla se añadió polietersulfona en polvo (25 gramos) bajo agitación. Se obtuvo una solución incolora clara. A esta solución se añadieron 12,5 gramos de partículas de poliimida Ultem 5000 (GE Plastics, MA, EE.UU.) (diámetro medio: 15 micras). La mezcla se agitó para obtener una dispersión homogénea y después se vació sobre una superficie de acero inoxidable plana punteada con el patrón mostrado en la figura 4a, repitiéndose este patrón cada 2 mm. Se utilizó una rasqueta flexible para producir un revestimiento delgado y uniforme sobre la superficie de acero y después la capa de solución dopada se puso en contacto con agua durante 5 minutos. Después de secado, se obtuvo una membrana con un peso por unidad de superficie de 4 gramos por metro cuadrado.

Ejemplo 5

Se preparó una solución dopada de polímero a partir de 98 gramos de sulfóxido de dimetilo, 2 ml de una solución acuosa de acetato de sodio al 10% y 25 gramos de polietersulfona. Después, 0,72 g de tetraglicidilo derivado de diaminodifenilmetano (Araldite MY721, producto de Huntsman, Basilea, Suiza) y 0,53 g de 4,4-metilen-bis(2-metil-5-isopropilanolina) (producto de Lonza, Basilea, Suiza) se incorporaron en 10 ml de dicha solución dopada, ésta se vació sobre una superficie punteada y después se precipitó a partir de agua. Una vez lavada y secada, la capa consistía en un velo blanco y resistente que, al calentarlo a 180°C durante dos horas, produjo una película de PES reforzada con epoxi tenaz, flexible y clara.

Ejemplo 6

La membrana híbrida realizada de acuerdo con el procedimiento descrito con referencia a la figura 8 se incorporó en un laminado mediante moldeo por transferencia de resina. En este moldeo Hexflow® RTM6 (de Hexcel Corporation) se utilizó resina epoxi termoendurecible como resina de matriz. Se ensamblaron preformas consistentes en 16 capas de fibra unidireccional de aramida de 268 g con una capa de material no tejido entre cada capa. Esta preforma se colocó después en una cavidad molde caliente (4 mm de espesor) y se inyectó Hexflow® RTM6 a una temperatura de 100°C. Después de la inyección de la resina, la temperatura del molde se aumentó a 180°C y el laminado se endureció durante 2 horas a 180°C antes de enfriarlo y desmoldearlo.

Los laminados obtenidos se sometieron a ensayos de compresión después de impacto (CAI) y resistencia de apoyo, con los siguientes resultados:

Tipo de laminado	CAI (MPa)	Resistencia de apoyo (MPa)
Epoxi termoendurecible RTM6	169	859
Epoxi termoendurecible RTM6 y membrana híbrida de PES/ aramida	206	897

La incorporación de la membrana híbrida de aramida revestida de PES en el material compuesto que tiene la matriz de resina termoendurecible Hexflow® RTM6 mejoró tanto la CAI como la resistencia de apoyo.

Evidentemente, se entiende que la invención no se limita a los detalles de las anteriores realizaciones, que se han descrito únicamente a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Membrana no fibrosa que comprende al menos un material polimérico termoplástico soluble, siendo dicho material al menos parcialmente soluble en un monómero e insoluble en un polímero derivado del monómero, caracterizada porque la membrana tiene una estructura porosa discreta y está provista de aberturas.
- 5 2. Membrana según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende múltiples aberturas que se extienden por toda la membrana y que producen una estructura calada.
3. Membrana según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada porque dicho material polimérico se selecciona de entre cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: poliétersulfona, polieteretersulfona (PEES), polifenilsulfona, polisulfona, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieterecetona (PEEK), poliuretano, poliurea, éter poliario, poliarilsulfuro y policarbonato, y en la que el material polimérico tiene opcionalmente al menos un grupo terminal y/o de cadena lateral seleccionado de entre cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: hidroxilo, cloro, amino, isocianato, cianato, glicidilo, carboxilo, nitro y sulfato.
- 10 4. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende uno o más componentes adicionales seleccionados de entre cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: material de partículas endurecedoras, material de carga, agente intumescente, material ignífugo, pigmento, material de partículas conductoras, resina y agente de endurecimiento.
- 15 5. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende un material de partículas endurecedoras seleccionado de entre cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: poliamida, copoliamida, poliimida, aramida, policetona, polieterecetona, poliéster, poliuretano, polisulfona, polímero de hidrocarburo, polímero de cristal líquido, PTFE, elastómero y elastómero segmentado; y/o en la que el material de carga se selecciona entre cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: sílice, alúmina, titanio, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio; y/o que comprende un material de partículas conductoras seleccionado de entre cualquiera de los siguientes, por separado o en combinación: plata, cobre, oro, aluminio, níquel, clases de carbón conductor, esferas de fullereno, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono.
- 20 6. Uso de una membrana con aberturas no fibrosa al menos parcialmente soluble según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, para suministrar al menos una fracción insoluble en un emplazamiento preciso dentro de un ensamblado de material compuesto endurecido.
- 25 7. Ensamblado de material compuesto endurecible que comprende una resina de matriz polimérica, un material de refuerzo fibroso y al menos una membrana con aberturas no fibrosa al menos parcialmente soluble según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, ensamblándose el ensamblado utilizando el moldeo por transferencia de resina o la infusión de resina.
- 30 8. Ensamblado según la reivindicación 7, caracterizada porque adopta la forma de una lámina preimpregnada.
- 35 9. Ensamblado según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, caracterizada porque la membrana se ensambla empleando el moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VaRTM), la infusión de resina líquida (LRI) o la infusión de película de resina (RFI).
10. Ensamblado de material compuesto endurecido que comprende una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en combinación con un material fibroso y al menos una resina termoendurecible.
- 40 11. Método para la preparación de una membrana porosa con aberturas no fibrosa al menos parcialmente soluble según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que incluye los pasos de:
- a) preparar una solución dopada de polímero que comprende dicho material polimérico termoplástico en un disolvente;
- b) vaciar dicha solución dopada;
- c) poner en contacto la solución dopada vaciada con un agente coagulante para formar una membrana;
- 45 d) retirar al menos parte del disolvente de la membrana; y
- e) secar ducha película.
12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque la solución dopada de polímero se vacía sobre un sustrato.
13. Membrana con aberturas al menos parcialmente soluble que comprende al menos un material termoplástico fijado a un sustrato teniendo el material termoplástico una estructura porosa discreta.

14. Método para producir una membrana con aberturas al menos parcialmente soluble según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende los pasos de:

- a) preparar una solución dopada de polímero que comprende dicho material termoplástico polimérico en un disolvente;
- 5 b) preparar un sustrato;
- c) revestir el sustrato con la solución dopada de polímero;
- d) coagular la solución dopada de polímero para formar una membrana que comprende el polímero y el sustrato;
- e) eliminar al menos parte del disolvente de la membrana; y
- f) secar dicha membrana.

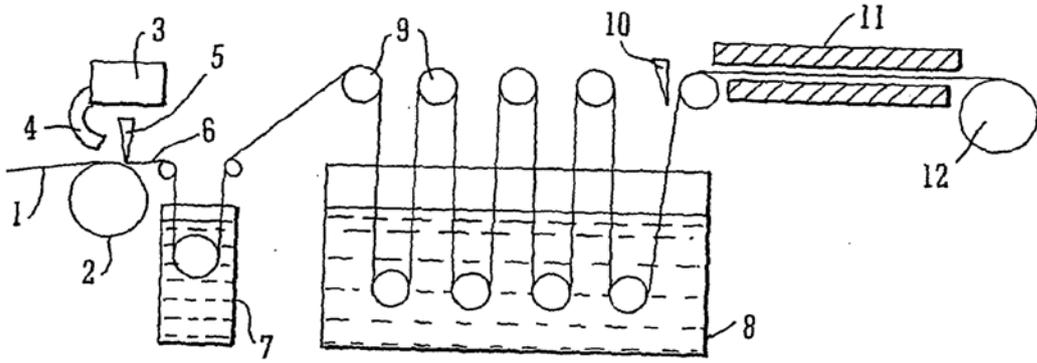


FIG. 1

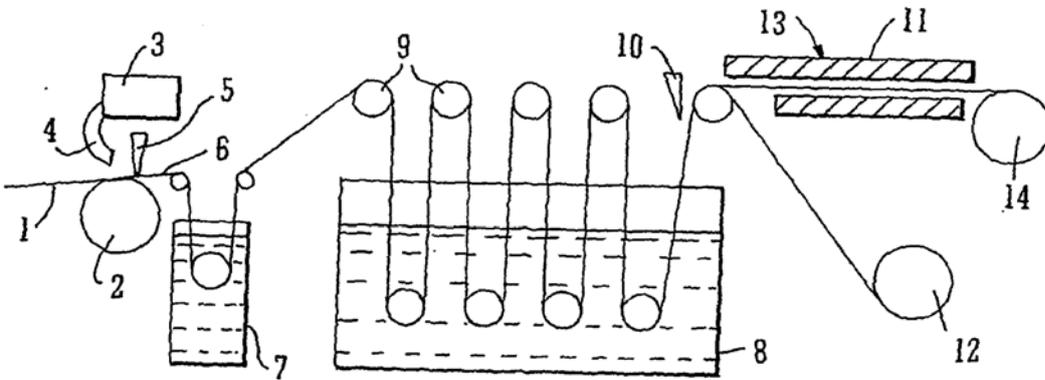


FIG. 2

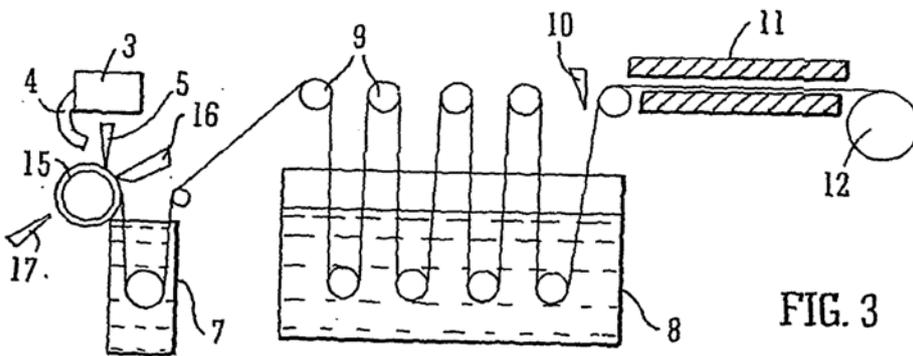


FIG. 3

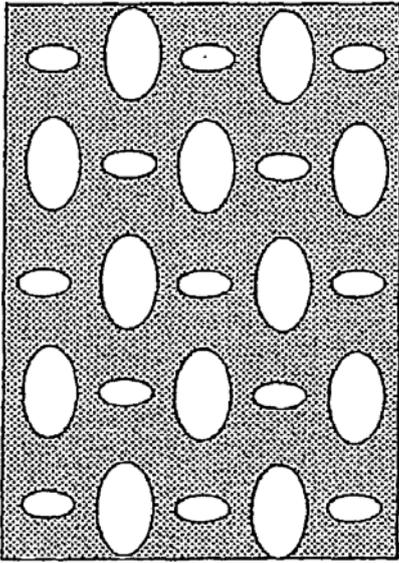


FIG. 4A

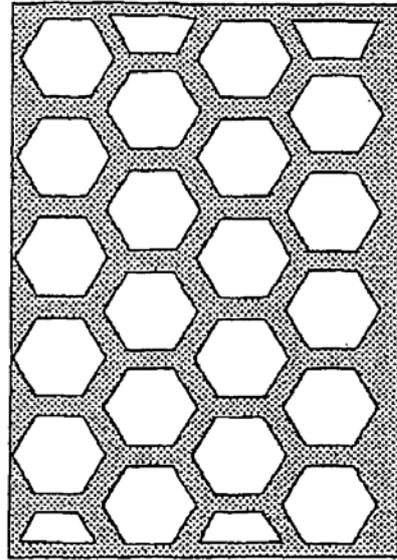


FIG. 4B

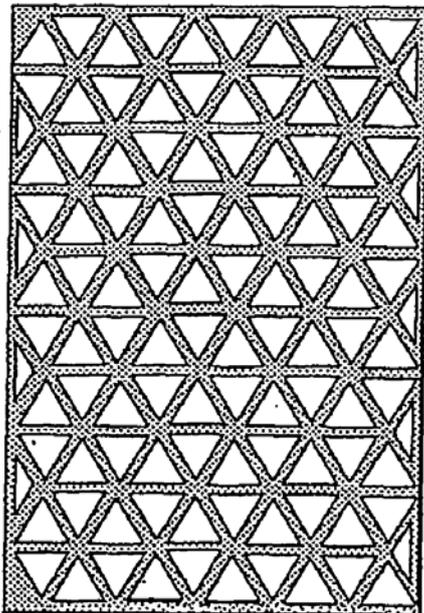


FIG. 4C

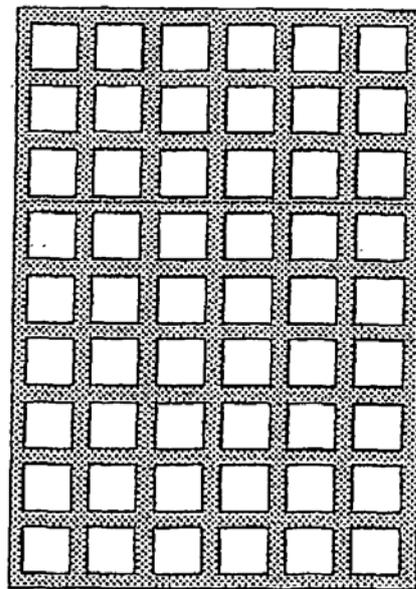


FIG. 4D

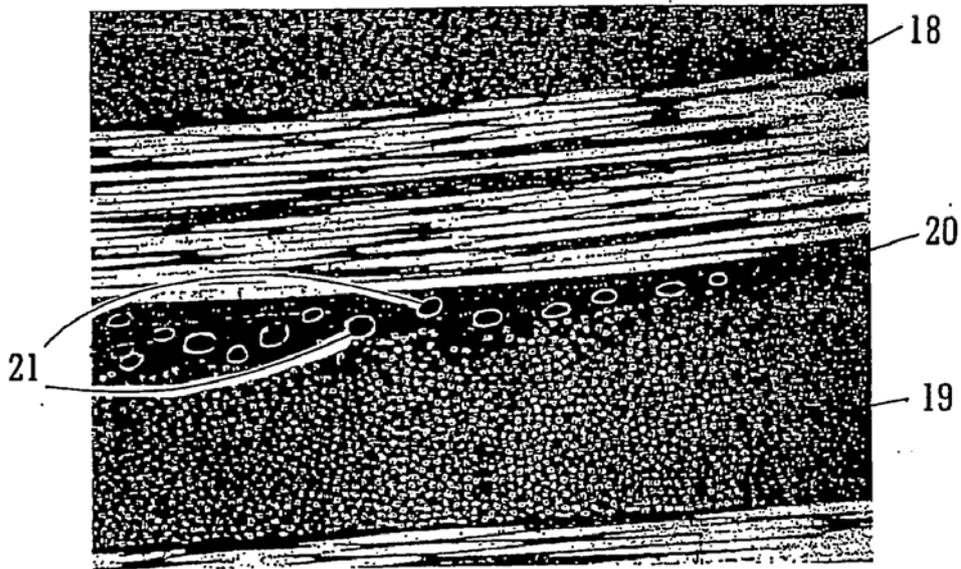


FIG. 5

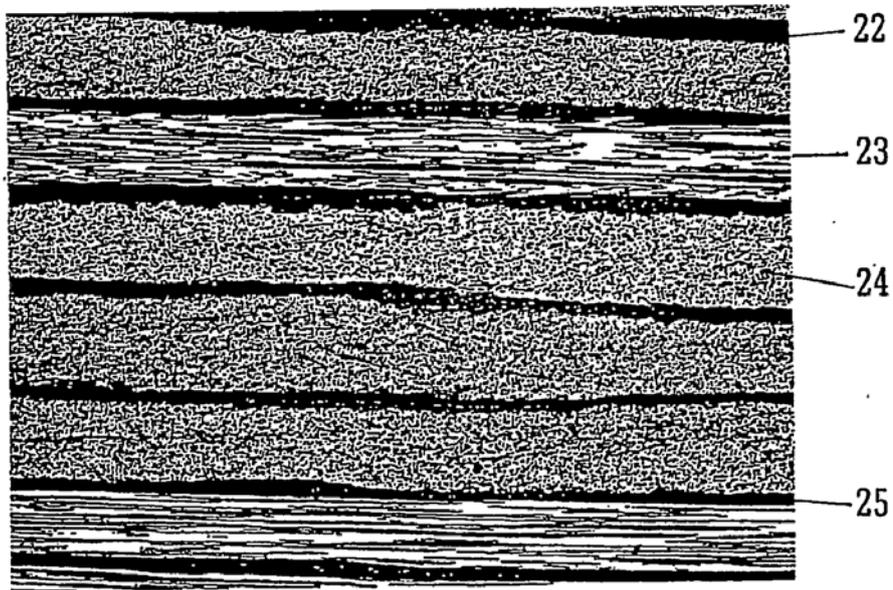


FIG. 6

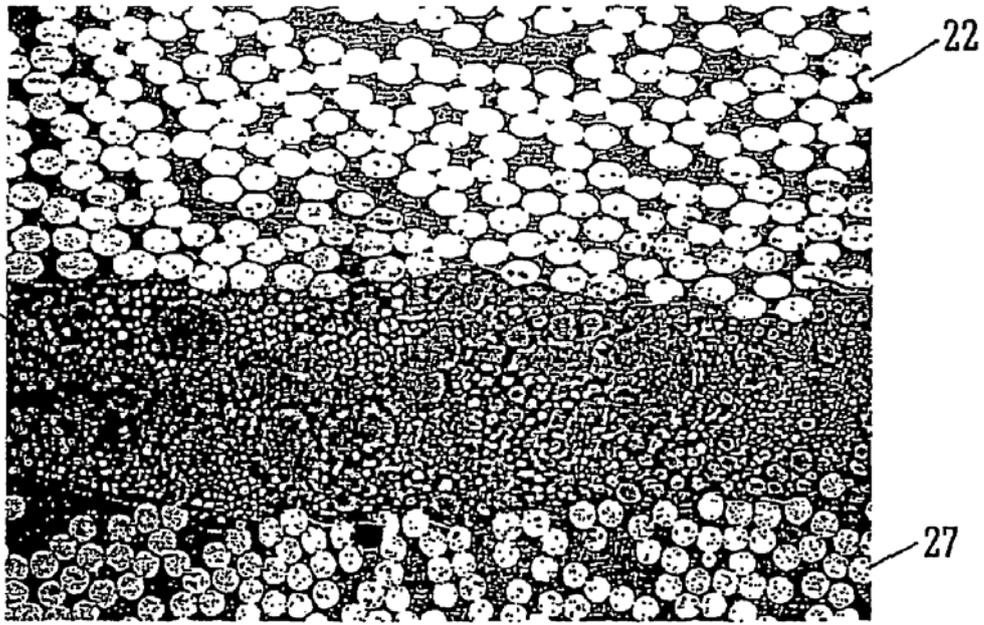


FIG. 7

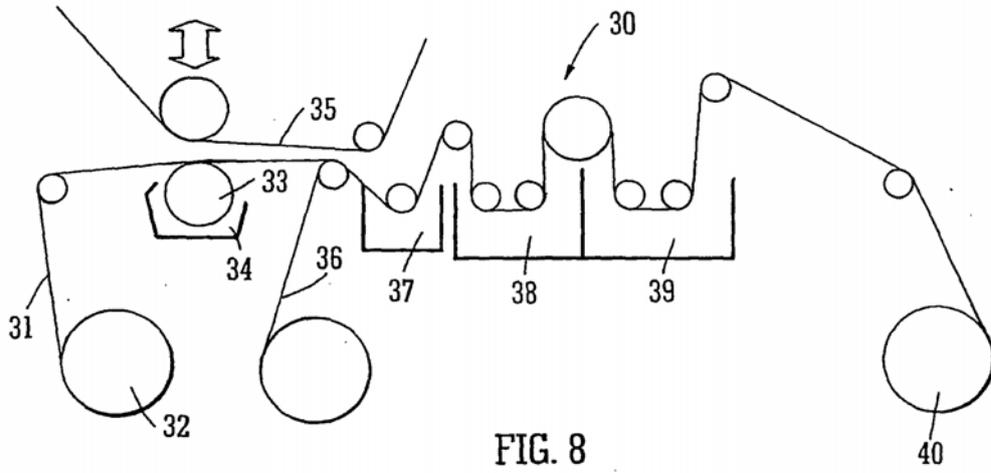


FIG. 8

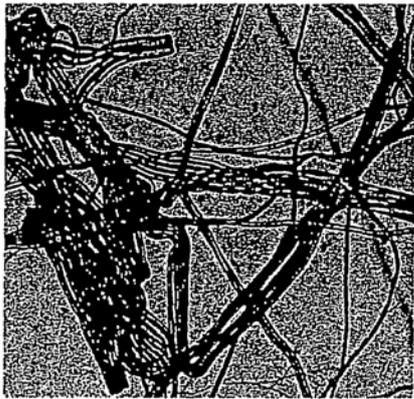


FIG. 9



FIG. 10

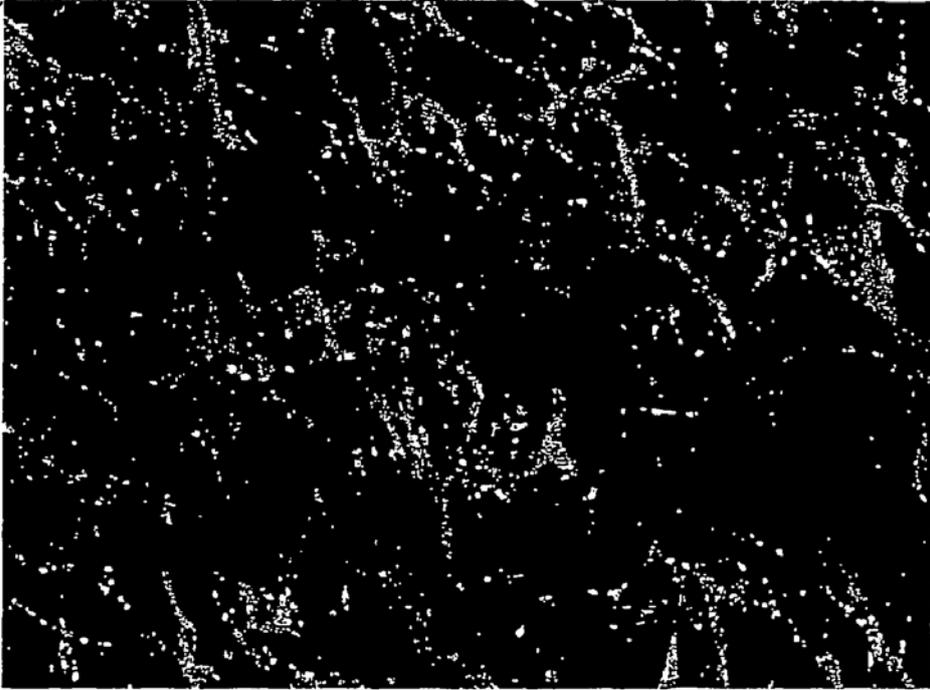


FIG. 11