

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 261**

51 Int. Cl.:
D01F 11/16 (2006.01)
D06M 14/36 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793564 .3**
96 Fecha de presentación: **15.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1924727**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA DE LAS FIBRAS DE CARBONO CON RESPECTO A UNA MATRIZ ORGÁNICA.**

30 Prioridad:
16.09.2005 FR 0552791

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

73 Titular/es:
ASTRIUM SAS
6, RUE LAURENT PICHAT
75016 PARIS, FR y
UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE

72 Inventor/es:
DEFOORT, Brigitte;
PONSAUD, Philippe y
COQUERET, Xavier

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 370 261 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

Procedimiento para mejorar la adherencia de las fibras de carbono con respecto a una matriz orgánica

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite mejorar la adherencia de fibras de carbono con respecto a una matriz orgánica que forma, con dichas fibras, un material compuesto y que se obtiene de la polimerización en cadena de una resina endurecible.

10 Este procedimiento, que permite obtener materiales compuestos con notables propiedades de resistencia a las exigencias, tanto transversales (es decir, perpendiculares al sentido de las fibras de carbono) como longitudinales (es decir en el sentido de las fibras del carbono), encuentra un interés muy particular en la industria aeronáutica, aeroespacial, ferroviaria, naval y automoción, ya sea para la realización de piezas de la estructura, del motor, del habitáculo o de la carrocería.

15 No obstante, también puede utilizarse en otros tipos de industria, como la industria del armamento, por ejemplo, para la realización de piezas que se introducen en la constitución de misiles o de tubos lanza-misiles, o la de los artículos deportivos y de ocio, por ejemplo para la realización de artículos destinados a los deportes náuticos y de deslizamiento.

Estado de la técnica anterior

25 Los materiales compuestos son materiales heterogéneos que permiten aprovechar las propiedades mecánicas excepcionales de los materiales que no se saben fabricar de forma masiva sino solo en forma de fibras sumergiéndolas en una matriz formada por un polímero orgánico (o resina) endurecido, que permite unir las fibras entre sí, asegurar un reparto de tensiones en el material compuesto y proteger las fibras contra las agresiones químicas.

30 Una condición indispensable para obtener un material compuesto con altas prestaciones es que la unión entre las fibras y la matriz que lo constituye sea buena. En efecto, si la unión fibras/matriz no es suficiente, entonces se obtiene un material compuesto con propiedades mecánicas transversales (como la resistencia a la cizalla) mediocres y, por lo tanto, con unas posibilidades de uso muy limitadas, al estar las piezas de materiales compuestos, con frecuencia, destinadas para trabajar en estado de tensión tridireccional.

35 El carbono es químicamente poco reactivo y presenta naturalmente una débil adherencia con respecto a las matrices poliméricas. Además, los fabricantes de fibras de carbono buscan, en principio, adaptar sus fibras a las resinas destinadas a usarse como matrices por los fabricantes de piezas de materiales compuestos.

40 Por esto se han propuesto:

1º) tratamientos de superficie que pretenden crear, en la superficie de las fibras, grupos funcionales adecuados para reaccionar con las funciones químicas realizadas por las resinas; se trata principalmente de tratamientos de oxidación química o electrolítica (véase por ejemplo, el documento JP-A-3076869 [1]) aunque también se han descrito otros tipos de tratamiento, como los tratamientos térmicos por plasma (véase, por ejemplo, el documento EP-A-1 484 435 [2]), una electrólisis en medio ácido o básico (documento EP-A-0 640 702 [3]) o también la implantación de átomos de tipo Si o B (documento JP-B-2002327374 [4]);

50 2º) la utilización de ensimajes específicos, es decir el depósito de productos, en la superficie de las fibras, cuya función es aumentar la compatibilidad de las fibras con respecto a las resinas, facilitar su impregnación por las resinas y garantizar un "agarre" entre las fibras y las matrices formadas por la polimerización de estas resinas; de una manera general, los agentes de ensimaje usados son polímeros o copolímeros con estructuras químicas complejas y cuya elección se basa principalmente en la experiencia, y

55 3º) el injerto, sobre la superficie de las fibras, de una fase elastomérica (Wu et al., Carbon, 34, 59-67, 1996 [5]) o de polímeros de tipo poliéster, polímeros vinílicos (particularmente poliestireno) o poliacetales (Tsubokawa, Carbon, 31, 1 257-1 263, 1993 [6]) susceptibles, una vez más, de aumentar la compatibilidad de las fibras con respecto a las resinas.

60 Debe tenerse en cuenta que los ensimajes también se aplican sobre las fibras de carbono con otros fines que los de mejorar su unión con una matriz orgánica como, por ejemplo, el de facilitar su manipulación.

65 Si los tratamientos indicados anteriormente son, de manera general, relativamente eficaces en el caso de las matrices obtenidas por polimerización térmica de las resinas (es decir inducida por calor), resulta que no lo son, o son insuficientes, cuando las matrices están fabricadas con resinas cuya polimerización está inducida por una radiación luminosa (luz visible o ultravioleta) o ionizante (radiación β , γ o rayos X).

En efecto, la experiencia demuestra que los compuestos obtenidos con resinas polimerizadas por radiación presentan prestaciones mecánicas transversales claramente inferiores a las de los mejores compuestos fabricados con resinas polimerizadas por vía térmica, lo que clásicamente se interpreta como el hecho de que la unión
5 fibras/matriz sigue siendo insuficiente a pesar de los tratamientos que sus fabricantes aplican a las fibras de carbono.

Sin embargo, la polimerización de resinas por radiación presenta, además, un determinado número de ventajas en comparación con la polimerización de las resinas por vía térmica, estando estas ventajas particularmente
10 relacionadas con la posibilidad de trabajar sin autoclaves y, por lo tanto, de fabricar más fácilmente piezas compuestas de gran tamaño o de estructura compleja, y obtener velocidades de polimerización mucho más elevadas, lo que permite ritmos de producción superiores a costes inferiores.

Por lo tanto, los autores de la invención se han fijado como objetivo proporcionar un procedimiento que permita mejorar la adherencia de las fibras de carbono con respecto a una matriz polimérica, en el caso en el que esta matriz se obtenga por polimerización por radiación de una resina endurecible, y más concretamente de una resina endurecible por polimerización en cadena puesto que, en la práctica, las resinas adecuadas para polimerizar por radiación son resinas cuya polimerización se efectúa por un mecanismo en cadena.
15

Además se han fijado como objetivo que dicho procedimiento sea aplicable al mayor número posible de tipos de fibras de carbono susceptibles de usarse en la fabricación de materiales compuestos (fibras largas, fibras semi-largas, fibras cortas, fibras oxidadas, fibras ensimadas, etc.).
20

También se han fijado como objetivo que los costes de ejecución de este procedimiento sean compatibles con su explotación a escala industrial.
25

Exposición de la invención

Estos objetivos y algunos más se consiguen con la presente invención que propone un procedimiento para mejorar la adherencia de las fibras de carbono con respecto a una matriz orgánica que forma con dichas fibras un material compuesto, obteniéndose este material compuesto poniendo en contacto las fibras con una resina endurecible por polimerización en cadena, tras la polimerización de la resina, dicho procedimiento se caracteriza porque comprende el injerto, sobre la superficie de las fibras antes de que entren en contacto con la resina, de grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de dicha resina.
30

Cada una de las fibras de carbono, tales como las obtenidas mediante los procedimientos convencionales de pirólisis de poliacrilonitrilo (PAN), de rayón, viscosa, brea y otros residuos petrolíferos, se componen de una multitud de monofilamentos, los cuales pueden estar más o menos unidos entre si dependiendo de los tratamientos a los que se hayan sometido dichas fibras durante su fabricación.
35

Debido a esto, en lo indicado anteriormente y en lo sucesivo, se entiende por "*superficie de las fibras*" tanto la superficie de los propios monofilamentos como la superficie de ensamblaje resultante de la unión de una pluralidad de monofilamentos entre si. De la misma forma, se entiende por "*superficie de una fibra*", tanto la superficie de un monofilamento como la de un ensamblaje resultante de la unión de varios monofilamentos entre si.
40

Por otra parte, en lo indicado anteriormente y en lo sucesivo, el término "*polimerización*" debe comprenderse como que incluye no solamente la formación de cadenas poliméricas por unión de monómeros o prepolimeros entre si, sino también la formación de una red tridimensional por establecimiento de uniones entre estas cadenas poliméricas, que comúnmente se denomina reticulación.
45

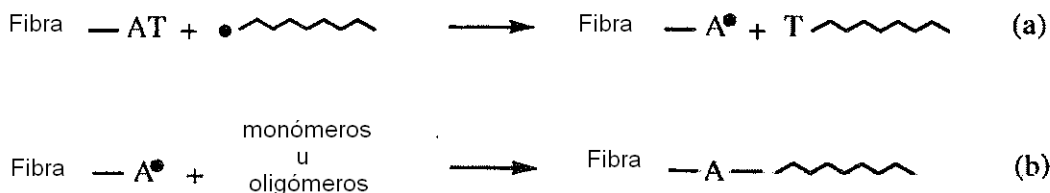
De esta forma, de acuerdo con la invención, injertando sobre la superficie de las fibras de carbono, antes de que éstas entren en el proceso de fabricación del material compuesto, grupos orgánicos capaces de desempeñar posteriormente la función de agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de la resina destinada a formar la matriz orgánica del material compuesto, se aumenta la adherencia de dichas fibras con respecto a dicha matriz.
50

En el estado actual de sus trabajos, los autores de la invención piensan que este aumento de adherencia estaría asociado al hecho de que los grupos, injertados de esta forma sobre la superficie de las fibras, se transformasen en centros activos durante la polimerización de la resina (es decir en radicales o en iones según sea la polimerización en cadena, de tipo radical o de tipo iónico) por reacción con las cadenas poliméricas en crecimiento, y que estos centros activos fuesen capaces de iniciar la formación de nuevas cadenas poliméricas a partir de la superficie de las fibras, que estarían entonces unidas de manera covalente a esta superficie desde su creación.
55

En otras palabras, la polimerización de la resina desencadenaría la activación de los grupos injertados sobre la superficie de las fibras en centros activos, acompañándose esta activación a la vez de un control de la polimerización y de la creación de enlaces covalentes entre las fibras y la matriz orgánica.
60


65

Este supuesto mecanismo puede ilustrarse esquemáticamente de la siguiente manera:



5
en el que:

AT representa un grupo que sirve como agente de transferencia de cadena,

10  representa una cadena polimérica,

la etapa (a) ilustra la transformación de este grupo en centro activo, y

la etapa (b) ilustra la formación de una nueva cadena polimérica a partir de la superficie de la fibra.

15 De acuerdo con la invención, los grupos que se injertan sobre la superficie de las fibras de carbono y que son, preferentemente, todos idénticos, se pueden seleccionar entre los numerosos grupos conocidos por ser adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena en una polimerización en cadena, entendiéndose que se optará, preferentemente, por el que o los que permitan obtener una unión de fibras/matriz la más satisfactoria posible, teniendo en cuenta la resina endurecible que se va a emplear y/o las condiciones en las que ésta última se va a polimerizar.

25 Para hacerlo, es totalmente posible evaluar el efecto de los distintos grupos sobre la adherencia de las fibras de carbono con respecto a una matriz orgánica particular y/o en condiciones de polimerización particulares, por ejemplo sometiendo a las fibras sobre las cuales se habrá injertado previamente uno de estos grupos, a un ensayo clásicamente utilizado para apreciar las propiedades mecánicas de una interfaz fibras/matriz, como por ejemplo, un ensayo de desprendimiento como el descrito más adelante en el ejemplo 1 de este documento, y comparando los resultados obtenidos para cada grupo injertado.

30 Como grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena en una polimerización en cadena, pueden citarse, en particular, los grupos carbonados que comprenden una función -I, -Br, -Cl, -F, -SH, -OH, -NH, -NH₂, -PH, -PH₂ o =S así como los grupos carbonados desprovistos de heteroátomos pero que pueden dar lugar a una transferencia de radicales como, por ejemplo, los grupos -CH alílicos o bencílicos eventualmente sustituidos.

35 Resulta que, en el ámbito de sus trabajos, los autores de la invención han constatado que el injerto de grupos carbonados que comprenden una función tiol permite obtener una mejora particularmente significativa de la adherencia de las fibras de carbono, en particular con respecto a las matrices obtenidas por la polimerización de resinas epoxi-acrilato por radiación ionizante. Además, los grupos carbonados con función tiol son los que se prefiere injertar en el ámbito de la presente invención.

40 Por otra parte, de acuerdo con la invención, el injerto sobre la superficie de las fibras de carbono de los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena se realiza, en general, haciendo reaccionar los grupos funcionales presentes sobre esta superficie con un compuesto que genera, durante esta reacción, un grupo adecuado para servir como agente de transferencia de cadena o que comprende un grupo de este tipo, estando condicionada la elección de este compuesto por el tipo o los tipos de grupos funcionales presentes en la superficie de las fibras, que a su vez dependen del tratamiento o de los tratamientos a los que se han sometido las fibras durante o al término de su fabricación.

50 De esta forma, por ejemplo, las fibras de carbono que hayan experimentado una oxidación química o electrolítica llevan, en principio, grupos oxigenados tales como los grupos hidroxilos, cetonas, carboxilos o éteres, mientras que las fibras de carbono que hayan experimentado un ensimaje llevan, con mayor frecuencia, grupos epóxidos.

55 Debe tenerse en cuenta que a falta de poder obtener de sus fabricantes detalles sobre el tipo o los tipos de grupos funcionales que llevan las fibras de carbono, es posible apreciar el estado de la superficie de estas fibras por espectroscopia electrónica para el análisis químico (ESCA), también conocido con el nombre de espectroscopia

fotoelectrónica de rayos X (XPS).

De acuerdo con un primer modo de realización preferido del procedimiento, de acuerdo con la invención, el injerto sobre la superficie de las fibras de carbono de los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena se realiza haciendo reaccionar grupos funcionales presentes en la superficie de estas fibras con un compuesto orgánico cíclico que, por apertura de ciclo, se une de manera covalente a los grupos funcionales de las fibras y genera simultáneamente un grupo adecuado para servir como agente de transferencia de cadena.

De esta forma, por ejemplo, en el caso en el que se desee injertar grupos carbonados con función tiol sobre la superficie de las fibras de carbono oxidadas que comprenden particularmente grupos carboxilos, se realiza este injerto haciendo reaccionar estos grupos carboxilos con un episulfuro que, por apertura de ciclo, se une de manera covalente con una función carboxílica y genera simultáneamente un grupo con función tiol.

El episulfuro es, por ejemplo, sulfuro de propileno, sulfuro de etileno, sulfuro de ciclohexeno, epitiododecano, epitiiododecano o 7-tiabiciclo [4.1.0] heptano, y la reacción se realiza ventajosamente en caliente (por ejemplo, a una temperatura del orden de los 100 °C), en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria tal como trietilamina.

Por otra parte, le sigue, ventajosamente, una o varias operaciones de lavado de las fibras, y una o varias operaciones de secado de dichas fibras, las cuales se pueden realizar de acuerdo con los procedimientos empleados clásicamente en materia de lavado y de secado de fibras, y en particular de fibras de carbono.

De acuerdo con otro modo de realización preferido del procedimiento, de acuerdo con la invención, el injerto sobre la superficie de las fibras de carbono de los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena se realiza haciendo reaccionar los grupos funcionales presentes en la superficie de estas fibras con un compuesto orgánico que incluye una función química adecuada para reaccionar con dichos grupos funcionales, y un grupo adecuado para servir como agente de transferencia de cadena.

De esta forma, por ejemplo, en el caso en el que se desee injertar grupos carbonados con función tiol sobre la superficie de las fibras de carbono, este injerto se realiza haciendo reaccionar los grupos funcionales presentes en la superficie de estas fibras con un compuesto orgánico que tiene una función química que se selecciona en función del tipo o de los tipos de grupos funcionales presentes en la superficie de las fibras, y un grupo que comprende una función tiol.

Para las fibras ensimadas ricas en grupos epóxidos, la función química es ventajosamente, una función carboxílica o fenólica, y la reacción se realiza ventajosamente en caliente (por ejemplo, a una temperatura de 150 °C), al vacío y en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria como el metacrilato de dimetilaminoetil.

Un compuesto orgánico que tenga a la vez una función carboxílica y un grupo con función tiol es, por ejemplo, ácido tiomálico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico, ácido 16-mercaptohexadecanoico, ácido 2-mercaptonicotínico, ácido 6-mercaptonicotínico o ácido 2-mercapto-4-metil-5-tiazol-acético, mientras que un compuesto que tenga a la vez una función fenólica y un grupo con función tiol son, es ejemplo, 2-mercaptofenol, 3-mercaptofenol, 4-mercaptofenol o 4-tiouracilo.

En cualquier caso, entra dentro de las competencias normales de un experto en la materia del campo del acoplamiento de funciones químicas saber determinar, en función de los grupos funcionales presentes en la superficie de las fibras de carbono que pretende usar, cuales son los compuestos adecuados que le permitirán injertar sobre la superficie de las fibras los grupos de su elección, y fijar las condiciones en las que debe realizarse el injerto para ser eficaz, particularmente en lo que se refiere a las proporciones relativas de fibras de carbono/reactivo (o reactivos)/catalizador (o catalizadores) que deben usarse, así como los parámetros de temperatura y presión necesarios para el buen desarrollo del injerto.

De acuerdo con la invención, la resina endurecible puede seleccionarse entre cualquier resina que sea adecuada para endurecerse por un mecanismo de polimerización en cadena, ya sea al efecto del calor o al efecto de una radiación luminosa o ionizante, tras constatar los autores de la invención, en el ámbito de sus trabajos, que en efecto, el procedimiento de acuerdo con la invención, es eficaz tanto en el caso de una resina termoendurecible como en el de una resina foto- o radio- endurecible.

No obstante, por las razones expuestas anteriormente, la resina se selecciona, preferentemente, entre las resinas polimerizables por radiación, y en particular entre las resinas de tipo multiacrilatos como los epoxi-acrilatos, las novolacas acrilatos y los poliuretanos acrilatos, las resinas bis-maleimidadas y las resinas epóxidas, siendo las resinas epoxi-acrilatos, particularmente preferidas en el caso en el que el material compuesto esté destinado a aplicaciones espaciales o aeronáuticas.

Una vez realizado el injerto sobre la superficie de las fibras de los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena, las fibras de carbono pueden utilizarse inmediatamente para la fabricación de piezas de

materiales compuestos, o almacenarse con vistas a una utilización posterior o también acondicionarse con vistas a su entrega a fabricantes de piezas de materiales compuestos. De hecho, el procedimiento de acuerdo con la invención, también pueden realizarlo tanto los fabricantes de fibras de carbono como sus usuarios.

5 La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto que comprende fibras de carbono y una matriz orgánica, cuyo procedimiento comprende poner en contacto las fibras con una resina endurecible por polimerización en cadena y después la polimerización de la resina, y se caracteriza porque adicionalmente comprende la realización de un procedimiento tal como el descrito anteriormente, antes de que las fibras entren en contacto con dicha resina.

10
15
20 Sobra decir que la fabricación de esta pieza de material compuesto se puede realizar de acuerdo con cualquiera de las técnicas conocidas por el experto en la materia sobre materiales compuestos como, por ejemplo, el moldeo por proyección simultánea, el moldeo al vacío, el moldeo por inyección de resina a baja presión (o "Resin Transfer Molding" — RTM — en inglés), el moldeo por prensado en frío "vía húmeda" a baja presión, el moldeo por inyección de compuesto (o "Bulk Molding Compound"- BMC- en inglés), el moldeo por compresión de hojas preimpregnadas ("Sheet Molding Compound"- SMC- en inglés), el moldeo por enrollamiento de filamentos, el moldeo por centrifugación o también el moldeo por pultrusión.

25 Otras características y ventajas del procedimiento para mejorar la adherencia de las fibras de carbono con respecto a una matriz orgánica, de acuerdo con la invención, se apreciarán mejor tras la lectura del siguiente complemento descriptivo, que se remite a ejemplos de realización de este procedimiento, y que se refiere a los dibujos adjuntos.

30 Por supuesto, estos ejemplos sólo se presentan a título ilustrativo del objeto de la invención y no constituyen en ningún caso una limitación de dicho objeto.

35 **Breve descripción de los dibujos**

40 La figura 1 ilustra la reacción entre dos funciones carboxílicas situadas en la superficie de una fibra de carbono oxidada y no ensimada, y el sulfuro de polipropileno en presencia de una amina terciaria, y muestra la estructura química de los dos tipos de grupos que comprenden una función tiol y que supuestamente deben fijarse a la superficie de la fibra durante esta reacción.

45 La figura 2A muestra una fotografía realizada con un microscopio electrónico de barrido (MEB), con un aumento de 500x, de una rotura de un material compuesto realizado a partir de una resina epoxi-acrilato y de fibras de carbono oxidadas y no ensimadas.

50 La figura 2B muestra una fotografía realizada con un MEB, con un aumento de 3500x, de una rotura de un material compuesto realizado usando la misma resina epoxi-acrilato y las mismas fibras de carbono que las presentes en el material compuesto de la figura 2A, pero tras injertar grupos con función tiol sobre la superficie de estas fibras mediante la reacción ilustrada en la figura 1.

55 La figura 3 ilustra la reacción entre una función epóxida situada en la superficie de una fibra de carbono ensimada y el ácido tiomálico en presencia de una amina terciaria.

Exposición detallada de modos de realización particulares

Ejemplo 1:

Este ejemplo se refiere al injerto de grupos con función tiol sobre la superficie de fibras de carbono que se han sometido a una oxidación electrolítica pero que no han sometido a ningún ensimaje.

Estas fibras proceden de la sociedad TENAX que las comercializa con el número de referencia IMS5001.

Sus principales características químicas se recogen en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Relaciones atómicas elementales	C	O	N
	83%	15%	2%
Naturaleza y distribución de grupos oxigenados (en % de carbono total)	-COR	-C=O	-COOH
	9,5%	3,1%	6,3%

El injerto de los grupos con función tiol sobre la superficie de las fibras se realiza haciendo reaccionar las funciones carboxílicas presentes sobre esta superficie con sulfuro de propileno, en un disolvente orgánico y en presencia de

trietilamina, de acuerdo con el esquema de reacción representado en la figura 1.

El disolvente usado es el tolueno, ya que su débil polaridad permite, en efecto, evitar que se produzcan reacciones secundarias no deseables.

5 Para 55 mg de fibras de carbono, estos distintos compuestos se utilizan a:

200 mmol de sulfuro de propileno,

10 30 mmol de trietilamina,

30 ml de tolueno.

15 La reacción de injerto se realiza en un medio cerrado, sin presión añadida, a 100 °C y durante 5 horas.

En la práctica, se usa un reactor de acero, de forma cilíndrica, provisto de una pala de agitación y una abrazadera térmica que permiten llevar y mantener el medio de reacción a la temperatura deseada. Por otra parte, para evitar que las fibras se enreden alrededor de la pala de agitación, se colocan en el reactor previamente introducidas en una bolsa de polipropileno no-tejida, permeable pero resistente al tolueno.

20 Al final de las 5 horas de reacción, las fibras se someten a dos lavados en una solución de ácido acético/tolueno (10/90 v/v) para eliminar la trietilamina, y a continuación a cinco lavados en tolueno puro, realizándose cada lavado en un vaso de precipitados, con agitación y durante 30 minutos.

25 El rendimiento de la reacción de injerto se aprecia sometiendo a las fibras a una extracción de tipo soxhlet al agua durante 5 horas para eliminar todas las impurezas que puedan estar presentes en la superficie de las fibras, y efectuando después un análisis ESCA/XPS de dicha superficie. Este análisis muestra que la proporción de los átomos de azufre presentes en la superficie de las fibras es del 3%.

30 El efecto del injerto de grupos con función tiol sobre la adherencia de las fibras con respecto a una matriz obtenida por la polimerización de una resina epoxi-acrilato, en este caso la resina EB600 de la empresa UCB Chemicals, se aprecia mediante un ensayo de desprendimiento.

35 Brevemente, este ensayo de desprendimiento consiste en sumergir el extremo de un monofilamento en una microgota de resina, inducir la polimerización de la resina a temperatura ambiente y con un haz de electrones, y ejercer después una tensión de tracción sobre el otro extremo del monofilamento, a una velocidad de 1 mm/min, mientras se mantiene la gota de resina fija.

40 Se registra la fuerza de tracción en el tiempo. Se considera la fuerza de tracción máxima registrada como la fuerza necesaria para desprender el monofilamento fuera de la gota de resina endurecida.

Con la siguiente fórmula se determina la resistencia a la rotura interfacial (más conocida con el acrónimo inglés IFSS por "*InterFacial Shear Strength*"):

$$\tau = \frac{\sigma f d}{2 L} = \frac{F}{2 \pi r L}$$

45

en la que:

d representa el diámetro del monofilamento (en metros),

50

r representa el radio del monofilamento (en metros),

L representa la longitud del monofilamento inicialmente engastado en la gota de resina (en metros),

55 F representa la fuerza necesaria para desprender el monofilamento fuera de la gota de resina endurecida (en Newton), y

$$\sigma f = \frac{F}{\pi r^2} \text{ en newton/m}^2.$$

El ensayo de desprendimiento se realiza sobre varios monofilamentos de fibras IMS5001 que se han injertado con grupos de función tiol y varios monofilamentos de fibras IMS5001 que no se han injertado, a fin de que sea significativo.

5 Los resultados muestran que la IFSS es de 59 ± 3 Mpa en el caso en el que las fibras IMS5001 se han injertado con grupos con función tiol mientras que sólo es de 49 ± 4 Mpa en el caso en el que las fibras IMS5001 no se han injertado.

La IFSS aumenta por lo tanto un 20% con la presencia de funciones tiólicas en la superficie de las fibras.

10 Por otro lado, el efecto positivo del injerto de grupos con función tiol sobre la adherencia fibras/matriz se confirma por un análisis MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) de roturas de los materiales compuestos que comprenden una matriz obtenida por polimerización de resina EB600 y de fibras IMS5001 injertadas o no con grupos con función tiol.

15 Estos materiales compuestos se realizan en forma de placas unidireccionales por:

- impregnación de las fibras con la resina (tasa de impregnación 40% en masa);

20 - fabricación de pliegues unidireccionales (12 pliegues) por bobinado de las fibras impregnadas alrededor de un mandril plano;

- ensamblaje de los pliegues por drapeado y compactación;

25 - polimerización al vacío, a temperatura ambiente, por 4 pases de 25 kGy.

Como se muestra en la figura 2B, que corresponde a una imagen, tomada con un aumento de 3500x, de una rotura de un material compuesto que contiene fibras IMS5001 injertadas con grupos con función tiol, éstas últimas presentan restos de resina adheridos en su superficie que no se encuentran sobre las fibras de un material compuesto que comprende fibras IMS5001 no injertadas con grupos con función tiol (figura 2A), y que demuestran una mejor unión entre las fibras y la matriz epoxi-acrilato.

30

Ejemplo 2:

35 Este ejemplo se refiere al injerto de grupos con función tiol sobre la superficie de fibras de carbono ensimadas.

Estas fibras proceden de la sociedad OTRAY que las comercializa con la referencia T800H40.

40 Dichas fibras presentan un ensimaje de tipo epóxido, y más específicamente de tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), destinándose estas fibras, en efecto, para usarse principalmente con resinas epóxidas.

45 El injerto de grupos con función tiol sobre la superficie de las fibras se realiza haciendo reaccionar las funciones epóxidas, presentes sobre esta superficie, con el ácido tiomálico y en presencia de metacrilato de dimetilaminoetilo de acuerdo con el esquema de reacción representado en la figura 3. El disolvente usado es metil etil cetona.

50 Para ello, las fibras, en forma de bobina, se impregnan con una mezcla de ácido tiomálico y de amina, en una relación molar de las funciones aminas con las funciones carboxílicas del 0,5% diluida al 0,7% en masa en metil etil cetona y después la bobina impregnada se somete a un tratamiento térmico de 150 °C durante 30 minutos, tras una subida de temperatura de 45 minutos.

55 El efecto del injerto de los grupos con función tiol sobre la adherencia de las fibras con respecto a una matriz obtenida por polimerización de una resina epoxi-acrilato, en este caso la resina EB600, se aprecia sometiendo los materiales compuesto, realizados de acuerdo con un protocolo análogo al descrito en el ejemplo 1, a partir de esta resina y de las fibras T800H40 injertadas o no con los grupos de función tiol, a un ensayo de flexión transversal de acuerdo con la norma AIRBUS IGC.04.06.245 OU EN 2582.

60 Los resultados muestran que el Sigma 2 en flexión es de 70 MPa en el caso en el que las fibras T800H40 se hayan injertado con grupos de función tiol mientras que sólo es de 25 MPa en el caso en el que las fibras T800H40 no se hayan injertado.

Documentos citados

[1] JP-A-3076869

65 [2] EP-A-1 484 435

[3] EP-A-0 640 702

[4] JP-B-2002327374

5 [5] Wu et al., Carbon, 34, 59-67, 1996

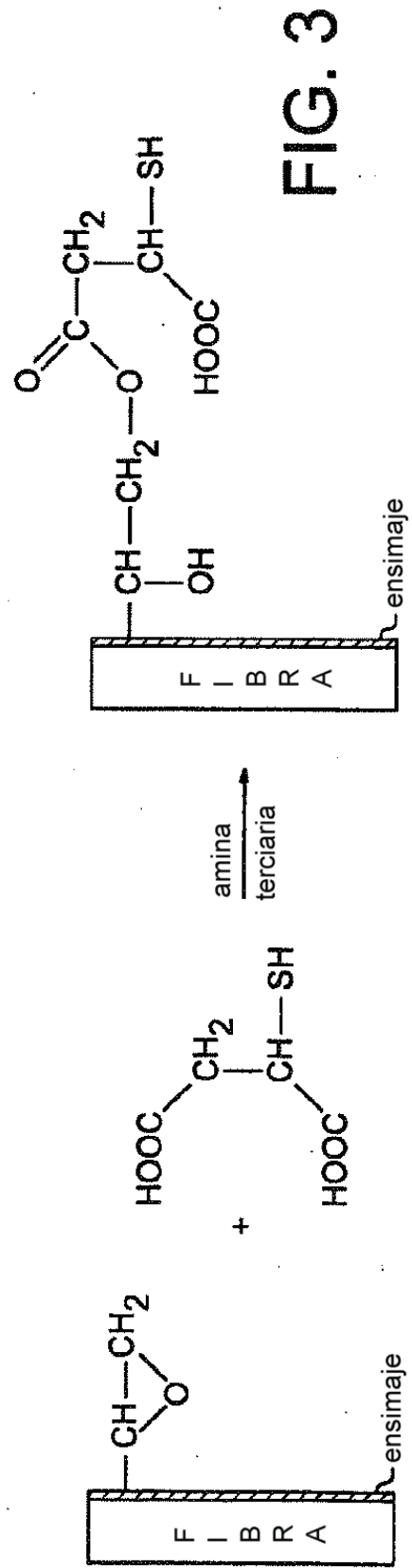
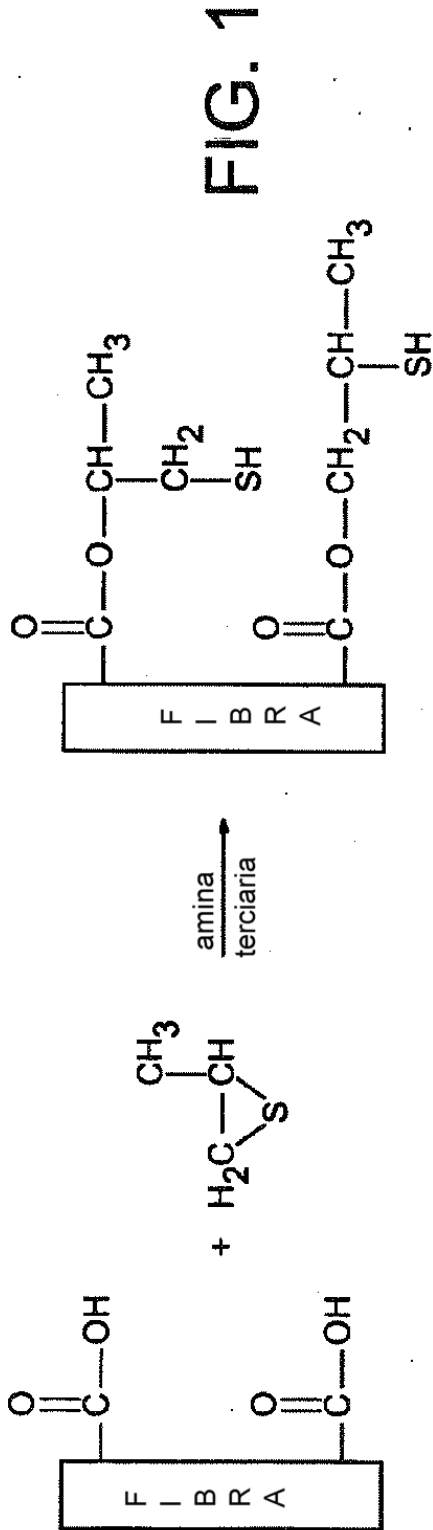
[6] Tsubokawa, Carbon, 31, 1 257-1 263, 1993

REINVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la adherencia de fibras de carbono con respecto a una matriz orgánica que forma con dichas fibras un material compuesto, obteniéndose dicho material compuesto poniendo en contacto las fibras con una resina endurecible por polimerización en cadena, y después por polimerización de la resina, en el que el procedimiento se caracteriza porque sobre la superficie de las fibras, antes de que éstas se pongan en contacto con la resina, comprende el injerto de grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de dicha resina.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena se seleccionan entre los grupos carbonados que comprenden una función -I, -Br, -Cl, -F, -SH, -OH, -NH, -NH₂, -PH, PH₂, o =S.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena son grupos carbonados que comprenden una función tiol (-SH).
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el injerto sobre la superficie de las fibras de carbono de los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena se realiza haciendo reaccionar los grupos funcionales, presentes en la superficie de estas fibras, con un compuesto orgánico que, por apertura de ciclo, se une de manera covalente con los grupos funcionales de las fibras y genera simultáneamente un grupo adecuado para servir como agente de transferencia de cadena.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque los grupos funcionales presentes en la superficie de las fibras de carbono son grupos carboxilos, el compuesto orgánico es un episulfuro que genera un grupo que comprende una función tiol.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el episulfuro se selecciona entre sulfuro de propileno, sulfuro de etileno, sulfuro de ciclohexeno, epitiododecano, epitiododecano y 7-tiabiciclo [4.1.0] heptano.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, o la reivindicación 6, caracterizado porque la reacción de los grupos carboxilos, presentes en la superficie de las fibras de carbono, con el episulfuro se realiza con calor y en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque después de la reacción de los grupos carboxilos, presentes en la superficie de las fibras de carbono, con el episulfuro se realiza una o varias operaciones de lavado de las fibras, y una o varias operaciones de secado de las fibras.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el injerto sobre la superficie de las fibras de carbono de los grupos adecuados para servir como agentes de transferencia de cadena se realiza haciendo reaccionar los grupos funcionales, presentes en la superficie de estas fibras, con un compuesto orgánico que comprende una función química adecuada para reaccionar con dichos grupos funcionales, y un grupo adecuado para servir como agente de transferencia de cadena.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto orgánico tiene como grupo adecuado para servir como agente de transferencia de cadena, un grupo que comprende una función tiol.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque, siendo los grupos funcionales, presentes en la superficie de las fibras de carbono, funciones epóxidas, el compuesto orgánico tiene por función química, una función carboxílica o una función fenólica.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la reacción de los grupos epóxidos, presentes en la superficie de las fibras de carbono, con el compuesto orgánico que tiene una función carboxílica o fenólica se realiza con calor, al vacío y en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto orgánico se selecciona entre ácido tiomálico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico, ácido 16-mercaptohexadecanoico, ácido 2-mercaptonicotínico, ácido 6-mercaptonicotínico y ácido 2-mercapto-4-metil-5-tiazol-acético.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina se selecciona entre las resinas polimerizables por radiación luminosa o ionizante.
15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina se selecciona entre resinas epoxi-acrilatos, novolacas acrilatos, poliuretanos acrilatos, resinas-bis-maleimidadas y resinas epóxidas.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque la resina es una resina epoxi-acrilato.

5 17. Procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto que comprende fibras de carbono y una matriz orgánica, comprendiendo dicho procedimiento la puesta en contacto de las fibras con una resina endurecible por polimerización en cadena y la polimerización de la resina, y que se caracteriza porque adicionalmente comprende la realización de un procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones del 1 al 16, antes de que las fibras se pongan en contacto con dicha resina.



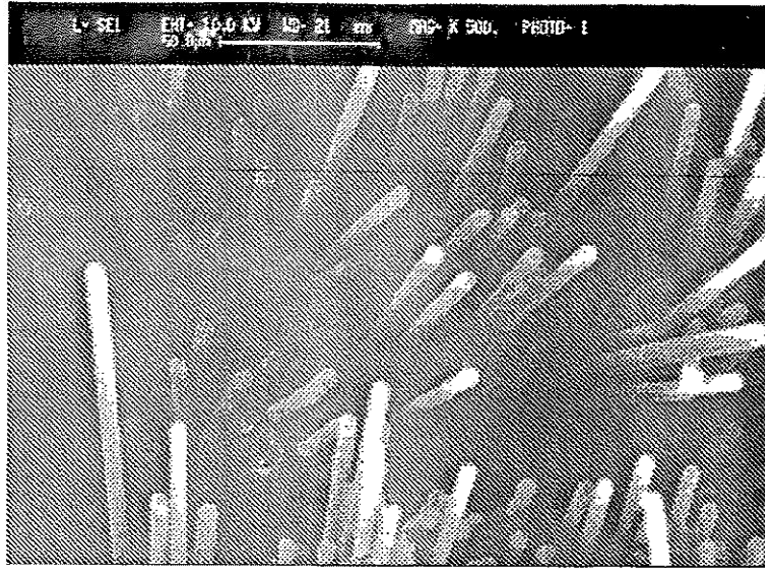


FIG. 2A

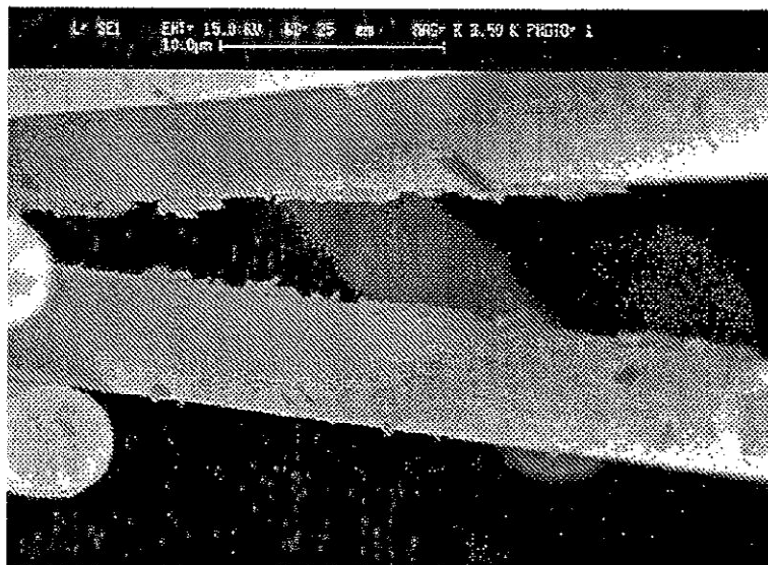


FIG. 2B