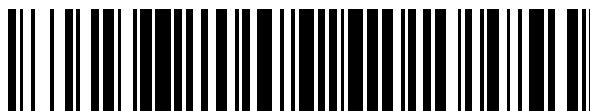


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 919**

51 Int. Cl.:

C08L 51/08 (2006.01)

C08F 283/10 (2006.01)

B29C 73/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2010 E 10190778 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2325254**

54 Título: **Proceso para preparar materiales compuestos auto-regenerantes de elevada eficacia para aplicaciones estructurales**

30 Prioridad:

13.11.2009 IT TO20090870

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

07.11.2016

73 Titular/es:

**LEONARDO S.P.A. (100.0%)
Piazza Monte Grappa 4
00195 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**GUADAGNO, LIBERATA;
RAIMONDO, MARIALUIGIA;
NADDEO, CARLO;
MARICONDA, ANNALUISA;
CORVINO, RAFFAELE;
LONGO, PASQUALE;
VITTORIA, VITTORIA;
RUSSO, SALVATORE y
IANNUZZO, GENEROSO**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 588 919 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar materiales compuestos auto-regenerantes de elevada eficacia para aplicaciones estructurales

5 La presente invención se refiere al campo de los polímeros termoestables y materiales compuestos polímeros con una función estructural.

Estos materiales son usados en muchas aplicaciones diferentes que incluyen vehículos de transporte (aerona-
 10 ves, naves espaciales, navíos, barcos, coches, etc.), componentes electrónicos (para un uso profesional, civil, industrial y aficionado), artículos deportivos, etc. Además, en servicio, son sometidos a deterioro atribuible a la formación de micro-grietas que se producen en la estructura bajo la acción de diversos tipos de tensiones, por ejemplo: a) vibraciones mecánicas de diversos tipos de tensiones mecánicas, b) cambios repentinos de temperatura, c) irradiación mediante una radiación de energía elevada que provoca una rotura directa o indirecta de enlaces químicos (luz UV, rayos γ , etc.), d) contacto intencionado o inadvertido con sustancias químicas que afectan
 15 adversamente a la estructura, e) diversos factores que en combinación pueden contribuir a comprometer la integridad de la estructura.

Para reducir el deterioro provocado por las diversas tensiones y aumentar así la vida útil, seguridad y fiabilidad de
 20 estos materiales, se han propuesto y desarrollado diversos sistemas para hacer que sean capaces de iniciar procesos auto-regenerantes que son activados por el comienzo real de las micro-grietas como se establece, por ejemplo, en los documentos US 6.518.330 y WO 2009/113025. Como se describe en esos documentos los polvos de un catalizador de reacción de metátesis de abertura de anillos, y microcápsulas que contienen un monómero reactivo que se puede polimerizar a continuación de una reacción de metátesis de abertura de anillos y seguidamente experimentar una reticulación, son dispersados en la matriz del material polímero. Por lo tanto,
 25 cuando una grieta que se forma en dicho material alcanza una microcápsula, la rompe, provocando que se libere el monómero. Este último, entrando en contacto con el catalizador, es polimerizado y seguidamente reticulado, deteniendo así la grieta y restaurando la continuidad estructural de la matriz. Un campo de elección para el uso de estos materiales es el de los componentes aeronáuticos estructurales.

30 Para la preparación de la matriz de estos materiales compuestos, un precursor del polímero termoestable es mezclado con un agente de curado y se hace reaccionar a temperaturas elevadas, para obtener la matriz de polímero termoestable. Estas mezclas contienen ya las microcápsulas que contienen el monómero reactivo y la partícula sólida de catalizador de metátesis, para permanecer incrustadas en la matriz formada con el fin de proporcionar, si surge posteriormente la necesidad cuando el material está siendo usado, la función auto-
 35 regenerante anteriormente mencionada.

Según la técnica anterior, el catalizador para la reacción de metátesis está incrustado en los precursores de la matriz
 40 polímera en la forma de partículas sólidas, es decir, polvos con una morfología variable y modificaciones cristalográficas (véase "Supporting Information", G.O. Wilson, M.M. Caruso, N.T. Reimer, S.R. White, N.R. Sottos, J.S. Moore. Chem. Mater., 2008, 20, 3288-3297).

En la práctica, la concentración eficaz de catalizador depende de la disponibilidad de las partículas anteriormente
 45 mencionadas al nivel de la fractura y de la velocidad de disolución del catalizador en el monómero reactivo dentro de la matriz polímera. Incluso con concentraciones elevadas de partículas de catalizador expuestas al nivel de la fractura, la concentración eficaz del catalizador podría ser relativamente baja debido a las velocidades limitadas de disolución del catalizador. La velocidad de disolución del catalizador depende no solamente de la naturaleza química de los diversos componentes, sino también de las características morfológicas y estructurales del catalizador, por ejemplo, la disponibilidad local, dimensiones y modificación cristalográfica de las partículas. Por lo tanto,
 50 globalmente, se ha encontrado en la práctica que la presencia del catalizador en la forma de polvos cristalinos tiene algunos aspectos críticos relativos a la disponibilidad uniforme del catalizador en todas las zonas en las que se puede desarrollar potencialmente una micro-grieta, comprometiéndola eficaz del proceso auto-regenerante.

La finalidad de la presente invención, por lo tanto, es proporcionar un proceso para la preparación de un material
 55 compuesto auto-regenerante, que no tenga los inconvenientes anteriormente mencionados.

Esta finalidad se consigue mediante un proceso para la preparación de un material compuesto auto-regenerante que
 60 comprende una matriz de polímero epoxídico, en el que son dispersados un catalizador de reacción de metátesis de abertura de anillos y receptáculos que contienen al menos un monómero capaz de polimerizarse debido a la reacción de metátesis de abertura de anillos, comprendiendo dicho proceso la etapa preliminar de dispersar un nivel molecular para completar la disolución de dicho catalizador en una mezcla que contiene al menos un precursor de dicho polímero epoxídico, en que dicha etapa preliminar de dispersión se realiza mediante mezcla mecánica a temperaturas comprendidas entre 50 y 100 °C, y seguidamente las etapas de:

65 - dispersar en la mezcla dichos receptáculos y un agente de curado para dicho precursor, agente que se escoge entre el grupo que consiste en aminas terciarias, y

- curar dicha mezcla mediante al menos una primera fase de calentamiento realizada a una temperatura entre 70 y 90 °C durante un período entre 1 y 5 horas y una segunda fase de calentamiento realizada a una temperatura entre 90 y 170 °C durante un período entre 2 y 3 horas.

- 5 El término "receptáculo" significa, en la presente invención, cualquier recipiente que sea capaz de contener el monómero activo, por ejemplo, microcápsulas de diversas dimensiones, de forma esférica y/o elipsoidal, o conductos capilares huecos de vidrio u otro material, como se propone por C. Dry, M. Corsaw, *Cem. Conc. Res.*, 2003, 33, 1723, C. Dry, Patente internacional 2007/005657, 2007, C. Dry, *Comp. Struct.* 1996, 35, 263, C. Dry, N. Sottos, *Proc. SPIE*, Vol. 1916, 438, 15 (1993), y C. Dry, W. Mcmillan, *Smart Mater. Struct.* 1997, 6, 35, así como
- 10 microcanales creados durante la etapa de curado, como se propone por K.S. Toohey, N.R. Sottos, S.R. White, *Exp. Mech.* 2009, 49, 707, K.S. Toohey, PhD. Thesis, Universidad de Illinois en la publicación Urbana-Champaign 2007 y K.S. Toohey, N.R. Sottos, J.A. Lewis, J.S. Moore, S.R. White, R. Scott, *Nature Materials* 2007, 6, 581.

15 Según el proceso de la invención, el catalizador es dispersado en la matriz polímera a nivel molecular con una distribución sustancialmente uniforme, que no tiene en cuenta su modificación cristalográfica particular y sus parámetros morfológicos y no compromete su actividad. Consecuentemente, su eficacia puede ser óptima cuando entra en contacto con el (o los) monómero(s) reactivo(s) durante los procesos de auto-regenerantes, y por tanto, será posible usarlos en cantidades comparativamente reducidas.

20 En principio, es posible usar cualquier precursor de polímero epoxídico, por ejemplo, diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil-éter de bisfenol F (DGEFBF), poliglicidil-éter de novolaca de fenol-formaldehído, poliglicidil-éter de novolaca de o-cresol-formaldehído, N,N,N',N'-tetraglicidil-metilenodianilina, novolaca de bisfenol A, triglicidil-éter de trisfenol-metano, triglicidil-p-aminofenol, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilato y sus mezclas.

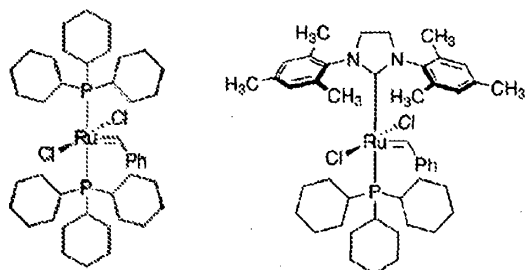
25 El precursor del polímero epoxídico puede tener además uno o más diluyentes reactivos y/o flexibilizadores añadidos, en una cantidad preferentemente entre 5 y 40 partes en peso por 100 partes en peso de precursor. Dichos diluyentes reactivos y flexibilizadores son preferentemente ésteres o éteres que tienen una cadena alifática que comprende al menos 7 átomos de carbono y al menos un anillo de oxirano, por ejemplo, ésteres glicídlicos, alquilglicidil-éteres, 1,4-butanodiol-diglicidil-éter, octil-, decil- o glicidil-éteres y sus mezclas.

30 El precursor del polímero epoxídico puede tener también un aditivo endurecedor añadido: por ejemplo, polímeros hiper-ramificados que no provoquen aumentos de la viscosidad del polímero epoxídico, que favorecen la mezcla y lo hacen adecuado para una inyección o para una aspiración como está previsto por la tecnología VARTM. Si se requieren efectos endurecedores persistentes, pueden ser añadidos al precursor polímeros aromáticos de bajo peso molecular capaces de producir fenómenos de separación de fases y, por tanto, un endurecimiento eficaz de la matriz.

35 La matriz epoxídica puede comprender además fibras de carbono o nanotubos de carbono en una cantidad entre 0,1 y 3,0 partes en peso por 100 partes de matriz.

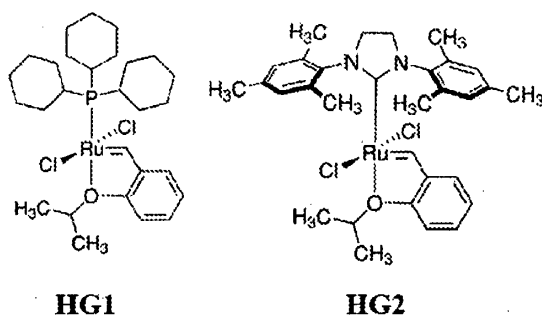
40 El agente de curado precursor se escoge entre el grupo que consiste en aminas terciarias, por ejemplo, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, trietileno-diamina, N,N-dimetilpiperidina, bencildimetilamina, 2-(dimetilaminometil)-fenol y sus mezclas.

45 En el proceso de la invención, es posible usar un catalizador de Grubbs de primera y segunda generación, así como catalizadores de Hoveyda-Grubbs de primera y segunda generación. Ejemplos específicos de dichos catalizadores son bencilideno-bis(triciclohexilfosfina)-diclororutenio (G1); 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno(diclorofenilmetileno)(tri-ciclohexilfosfina)rutenio (G2); dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)(triclorohexilfosfina)-rutenio (HG1); (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)rutenio (HG2), que tienen las siguientes fórmulas estructurales:

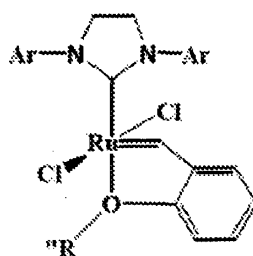


G1

G2



Otros ejemplos de catalizadores de Hoveyda-Grubbs de segunda generación tienen la siguiente fórmula estructural:



5 en la cual Ar= arilo que tiene al menos un sustituyente de halógeno o alquilo y "R= alquilo con 1 a 20 átomos de carbono.

10 Preferentemente, los Ar son mesitilo y/o "R es isopropilo. Se pueden mencionar específicamente cloruro de 1,3-dimetilsilil-imidazolin-2-ildino-orto-metoxifenilmetileno-rutenio y dicloruro de 1,3-di(orto-isopropilfenil)imidazolin-2-ildino-orto-metoxifenilmetileno-rutenio.

15 El catalizador puede ser escogido basándose en diversas consideraciones, por ejemplo:

- I) el valor más bajo de la temperatura a la que debe ser activada la función auto-regenerante,
- II) el valor más elevado de la temperatura a la que puede tener lugar el curado del precursor.

20 En el caso I), si en el material compuesto los mecanismos de auto-regeneración deben ser activados a temperaturas menores o iguales a 40 °C, es apropiado usar los catalizadores de Hoveyda-Grubbs, mientras pueden ser usados ventajosamente como monómero reactivo 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e, incluso más ventajosamente, una mezcla de ENB con dicitopentadieno (DCPD), por ejemplo, mezclas de ENB/DCPD con concentraciones de DCPD entre 1 y 15% y, en particular, entre 4 y 7% en peso.

25 El uso de una mezcla de ENB con bajas concentraciones de DCPD puede aumentar grandemente el grado de reticulación de producto de metátesis, especialmente a temperaturas extremadamente bajas. Por ejemplo, llevando a cabo la reacción de metátesis de apertura de anillos de una mezcla de ENB/DCPD (a 5% de DCPD) es una relación en moles de 1:1.000 (catalizador 1 de Hoveyda-Grubbs/monómero) a una temperatura de -53 °C, el grado de reticulación se encuentra que es de 57% (con un grado de conversión de 84%) después de un tiempo de reacción de 7 horas. En condiciones similares, el grado de reticulación de ENB en sí mismo es 10% con un grado de conversión de 100%.

30 El grado de reticulación del producto de metátesis obtenido a partir de la mezcla de monómeros de ENB/DCPD (en particular a 5% de DCPD) aumenta rápidamente cuando el producto de metátesis obtenido a -53 °C es llevado a temperatura ambiente. En particular, alcanza un valor de 85% después de un tiempo de residencia de 24 horas a temperatura ambiente (que es casi igual al valor del grado de reticulación de 87%, obtenido llevando a cabo la reacción de metátesis directamente a temperatura ambiente). Se debe indicar que con dicha mezcla es posible alcanzar un compromiso óptimo entre la velocidad de reacción, el rendimiento y el grado de reticulación del producto de metátesis que se forma a una temperatura de -53 °C.

40 En el caso II) para elevadas temperaturas de curado, por ejemplo 170 °C, es ventajoso usar un catalizador Hoveyda-Grubbs de primera generación (HG1).

45 En el proceso de la invención, la etapa preliminar de dispersión del catalizador a nivel molecular se lleva a cabo preferentemente por medio de un tratamiento de mezcla mecánica a temperaturas entre 50 y 100 °C, en particular 90 °C.

Durante esta etapa preliminar, es deseable una verificación continua de que la actividad del catalizador permanece inalterada. Un método eficaz y exacto para dicha verificación se describe en detalle en el ejemplo 1 proporcionado con posterioridad.

5 El llevar a cabo el proceso de curado en varias etapas a temperatura creciente hace posible evitar la desactivación del catalizador. De hecho, el escoger una temperatura relativamente baja en la primera fase significa que solamente el agente de curado y no el catalizador, reacciona con los anillos de oxirano del precursor epoxídico. Por lo tanto, el catalizador permanece intacto en la matriz epoxídica que se ha formado y, por tanto, es capaz de realizar posteriormente su acción catalítica de polimerización del monómero activo, cuando este último es liberado desde el
10 receptáculo e interacciona con la matriz epoxídica que contiene el catalizador.

En una realización preferida del proceso de la invención, se usa un catalizador de Hoveyda-Grubbs de primera generación en porcentajes en el intervalo de 2 a 20% y, preferentemente, de 2 a 5%, en peso con relación a la matriz polímera. Más preferentemente, la etapa de curado prevé una primera fase llevada a cabo a una temperatura
15 de 80 °C durante un período de 2 a 4 horas y una segunda fase llevada a cabo a una temperatura de 170 °C durante un período de 1 a 2 horas, estando prevista al menos una fase intermedia entre la primera y la segunda fase que prevé un mantenimiento a 90 °C, 100 °C y 110 °C, respectivamente, durante un período de al menos 15 minutos en cada una de las temperaturas anteriormente mencionadas.

20 Se proporcionan a continuación ejemplos de métodos de preparación de materiales compuestos según la invención, puramente para ilustración y no como limitación.

Ejemplo 1

25 Se prepara en este ejemplo una mezcla de los siguientes compuestos, en las cantidades citadas:

- DGEBA (precursor de resina epoxídica, nombre comercial EPON 828)	70 gramos
- 1,4-butanodiol-diglicidil-éter (diluyente reactivo)	17 gramos
- Dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)(triciclohexilfosfina)rutenio (II) (catalizador HG1)	4 gramos
- 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (agente de curado, nombre comercial Ancamine K54)	9 gramos
Total	100 gramos

El procedimiento adoptado para preparar la mezcla anteriormente mencionada es como sigue. El precursor epoxídico (EPON 828) se mezcló mecánicamente con el diluyente reactivo a una temperatura de 90 °C, mantenido
30 en un baño de aceite, y seguidamente se añade el catalizador HG1 en la forma de un polvo cristalino, como es suministrado por la empresa Aldrich. El catalizador se dispersó a nivel molecular mediante agitación mecánica de las mezclas mantenidas a 90 °C durante 90 minutos.

35 Para verificar la dispersión y disolución completa del catalizador, y que su actividad catalítica permanecía inalterada, se llevó a cabo una investigación espectroscópica.

Para estos fines, se depositaron cuatro gotas de la mezcla en una placa inclinada para microscopio óptico. La transparencia completa, que se consigue cuando el catalizador se disuelve completamente, puede ser verificada mediante microscopía óptica con observación en transmisión. Se añadieron dos gotas de ENB a las gotas
40 anteriormente mencionadas de mezclas. Se forma inmediatamente un película sólida fina de producto de metátesis, cuyo espectro FT/IR se muestra en la figura 1.

El espectro tiene un pico de 966 cm^{-1} , que es una indicación de la formación del producto de metátesis y, por tanto, del hecho de que la actividad del catalizador no se ha visto comprometida por la naturaleza química de los
45 oligómeros, por la temperatura y por los tratamientos de mezcla mecánica.

La mezcla transparente que contiene el catalizador completamente disuelto se recogió seguidamente del baño de aceite y se dejó enfriar a una temperatura de 50 °C, y seguidamente se le añadió el agente de curado.

50 La mezcla así obtenida se curó en un proceso de dos fases. La primera fase se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C durante 3 horas, mientras que la segunda fase se llevó a cabo según tres variantes, es decir, a tres temperaturas diferentes de 125, 150 y 170 °C.

En todos estos tres casos, entre la primera y la segunda fases, se proporcionaron siempre tres fases intermedias, cada una de las cuales preveía un tiempo de mantenimiento de 15 minutos a cada una de las temperaturas de 90
55 °C, 100 °C y 110 °C.

Las figuras 2-5 muestran espectros FT/IR del material curado, respectivamente, después de las fases intermedias, y

la segunda fase llevada a cabo con las tres variantes anteriormente establecidas, al que se añadió seguidamente ENB de la misma forma que se hizo después de la etapa preliminar de disolución del catalizador.

- 5 La presencia en todos los casos del pico a 966 cm^{-1} , que indica la formación del producto de metátesis, demuestra que la actividad catalítica del catalizador HG1 con la matriz epoxídica permaneció inalterada después de los tratamientos descritos. Se puede observar en particular a partir de los espectros FT/IR que, después del tratamiento de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mezcla puede ser curada (véase la figura 5) hasta $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas sin comprometer la actividad catalítica del catalizador.
- 10 Naturalmente, si ha sido necesario preparar un material auto-regenerante para un uso práctico a temperaturas al menos de hasta $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, los recipientes que contienen el monómero reactivo habrían sido añadidos conjuntamente con el agente de curado de acuerdo con procedimientos convencionales.

Ejemplo 2

- 15 El ejemplo 2 se llevó a cabo usando un procedimiento similar al ejemplo precedente, excepto en que usó una cantidad más pequeña de catalizador, igual a un 3% del peso total de la mezcla. Los respectivos espectros EF/IR (véanse las figuras 6 y 7) no muestran ninguna disminución del pico a 966 cm^{-1} , por lo que también en este caso la actividad catalítica del catalizador HG1 permaneció inalterada.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un material compuesto auto-regenerante que comprende una matriz de polímero epoxídico, en el que se dispersan un catalizador de reacción de metátesis de abertura de anillos y receptáculos que contienen al menos un monómero capaz de polimerizarse debido a una reacción de metátesis de abertura de anillos, comprendiendo dicho proceso la etapa preliminar de dispersar a nivel molecular hasta la completa disolución dicho catalizador en una mezcla que contiene al menos un precursor de dicho polímero epoxídico, en que dicha etapa preliminar de dispersión se realiza mediante mezcla mecánica a temperaturas comprendidas entre 50 y 100 °C, y seguidamente las etapas de:
- dispersar en la mezcla dichos receptáculos y un agente de curado para dicho precursor, agente que se escoge entre el grupo que consiste en aminas terciarias, y
- curar dicha mezcla mediante al menos una primera fase de calentamiento realizada a una temperatura comprendida entre 70 y 90 °C durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 5 horas, y una segunda fase de calentamiento realizada a una temperatura comprendida entre 90 y 170 °C durante un período de tiempo comprendido entre 2 y 3 horas.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que se usan como monómeros reactivos una o más cicloolefinas, en particular 5-etilideno-2-norborneno (ENB), solo o mezclado con otras cicloolefinas escogidas entre el grupo que consiste en dicitropentadieno opcionalmente sustituido (DCPD), norborneno y ciclooctadieno.
3. Proceso según la reivindicación 2, en el que se usa como monómeros reactivos una mezcla de ENB y DCPD que contiene 1-15% y, preferentemente, 2-4% en peso de DCPD.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un catalizador de Hoveyda-Grubbs de primera generación en porcentajes comprendidos entre 2 y 20% y, preferentemente, entre 2 y 5% en peso referido a la matriz polímera.
5. Proceso según la reivindicación 4, en el que la etapa de curado proporciona una primera fase realizada a la temperatura de 80 °C durante un período comprendido entre 2 y 4 horas y una segunda fase realizada a la temperatura de 170 °C durante un período comprendido entre 1 y 2 horas, siendo proporcionada entre la primera y la segunda fase al menos una fase intermedia que proporciona una permanencia respectiva a 90, 100 y 110 °C durante un período de al menos 15 minutos para cada una de dichas temperaturas.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, en el que dicho catalizador se escoge entre el grupo que consiste en bencilidenobis(triciclohexilfosfina)diclororutenio (G1); 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)(diclorofenilmetileno)(tri-ciclohexilfosfina)rutenio (G2); dicloro(o-isoproxifenilmetileno)(triclorohexilfosfina)-rutenio (HG1); (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)rutenio (HG2).
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho precursor se escoge entre el grupo que consiste en diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil-éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil-éter de novolaca de fenol-formaldehído, poliglicidil-éter de novolaca de o-cresol-formaldehído, N,N,N',N'-tetraglicidilmetilenodianilina, novolaca de bisfenol A, triglicidil-éter de trisfenol-metano, triglicidil-p-aminofenol, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilato y sus mezclas.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden uno o más diluyentes y/o flexibilizadores reactivos en una cantidad comprendida entre 5 y 40 partes en peso por 100 partes de precursor a dicho precursor al menos único, siendo preferentemente dichos diluyentes reactivos y flexibilizadores ésteres o éteres que incluyen una cadena alifática que comprende al menos siete átomos de C y al menos un anillo de oxirano.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un aditivo endurecedor a dicho precursor al menos único.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz polímera comprende fibras de carbono y/o nanotubos en una cantidad comprendida entre 0,1 y 3,0 partes en peso por 100 partes de matriz polímera.

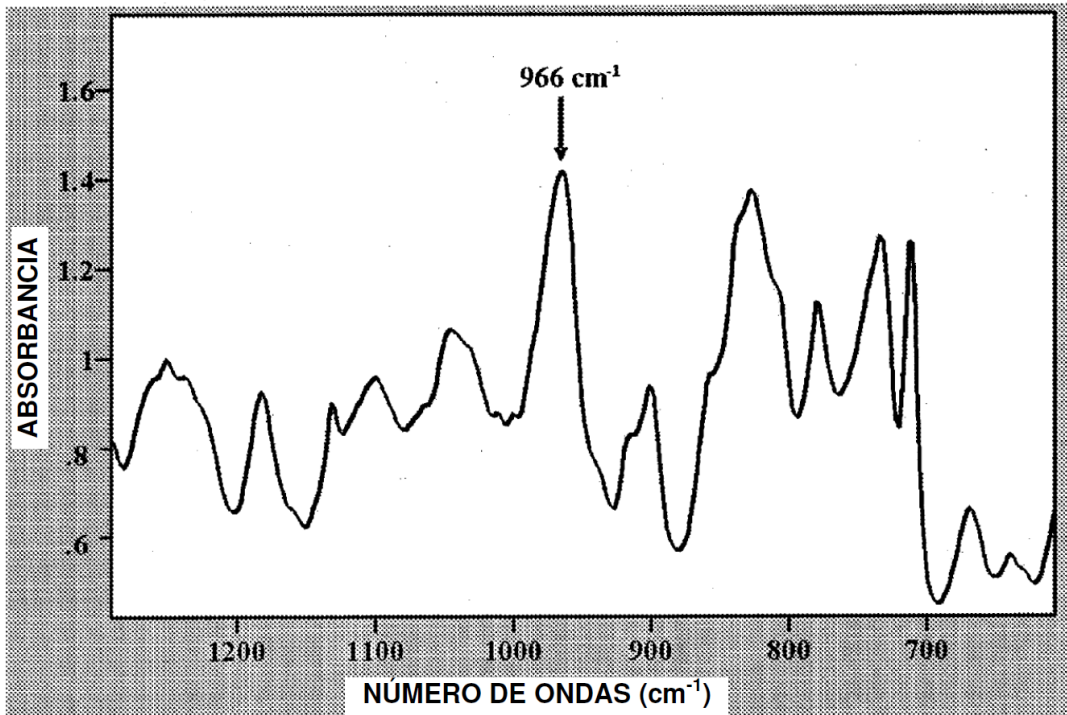


Fig. 1

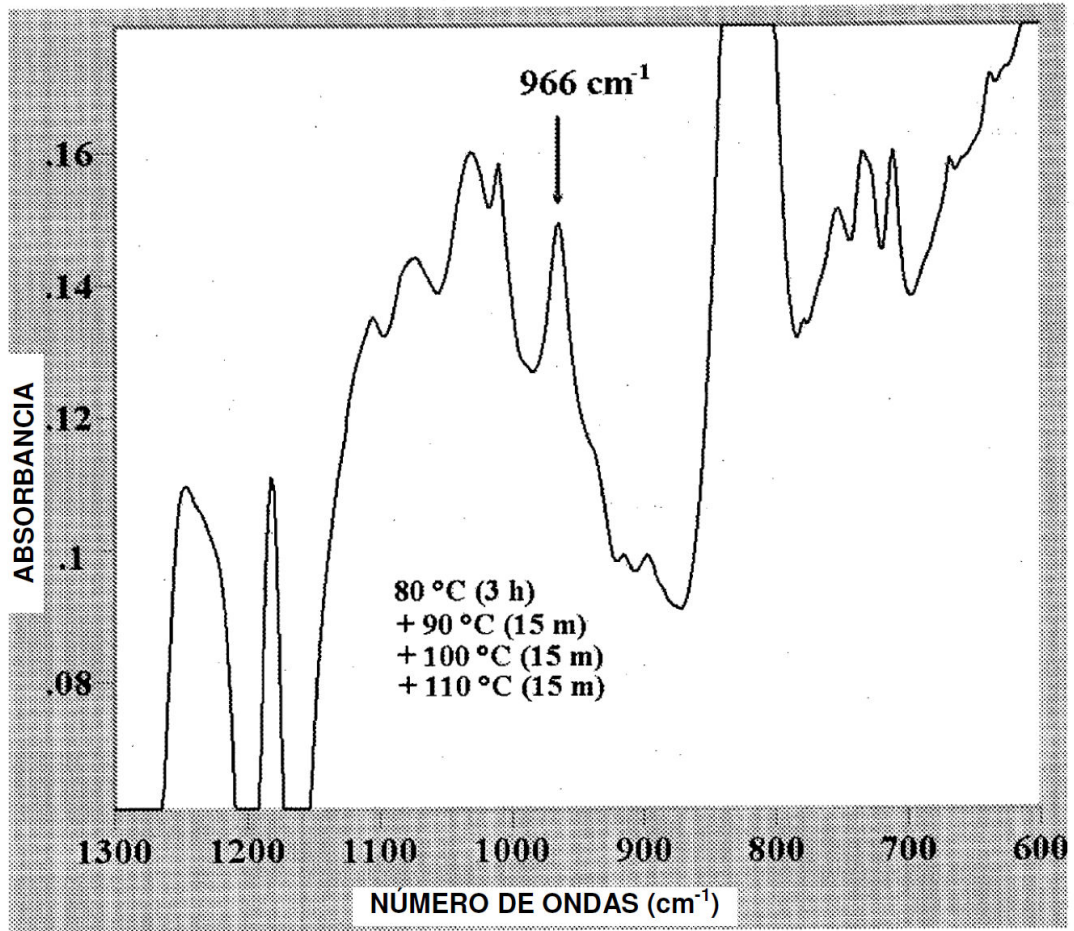


Fig. 2

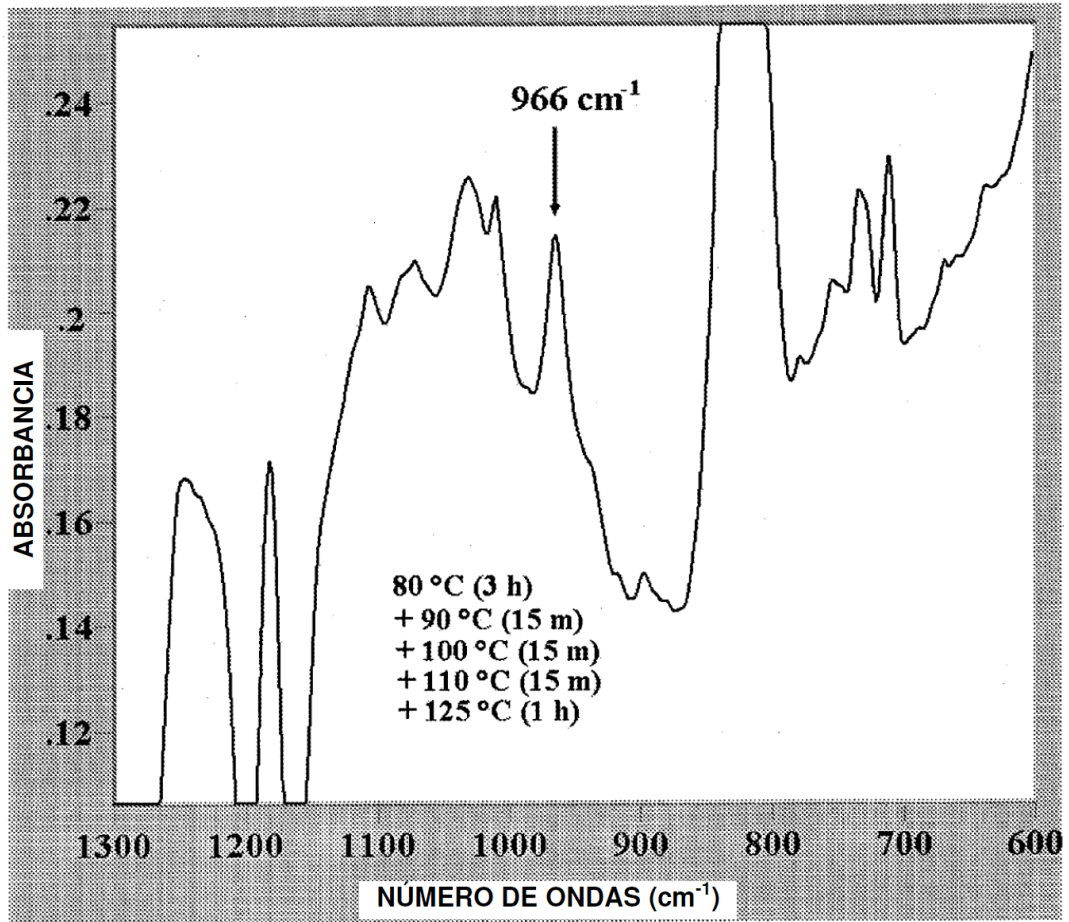


Fig. 3

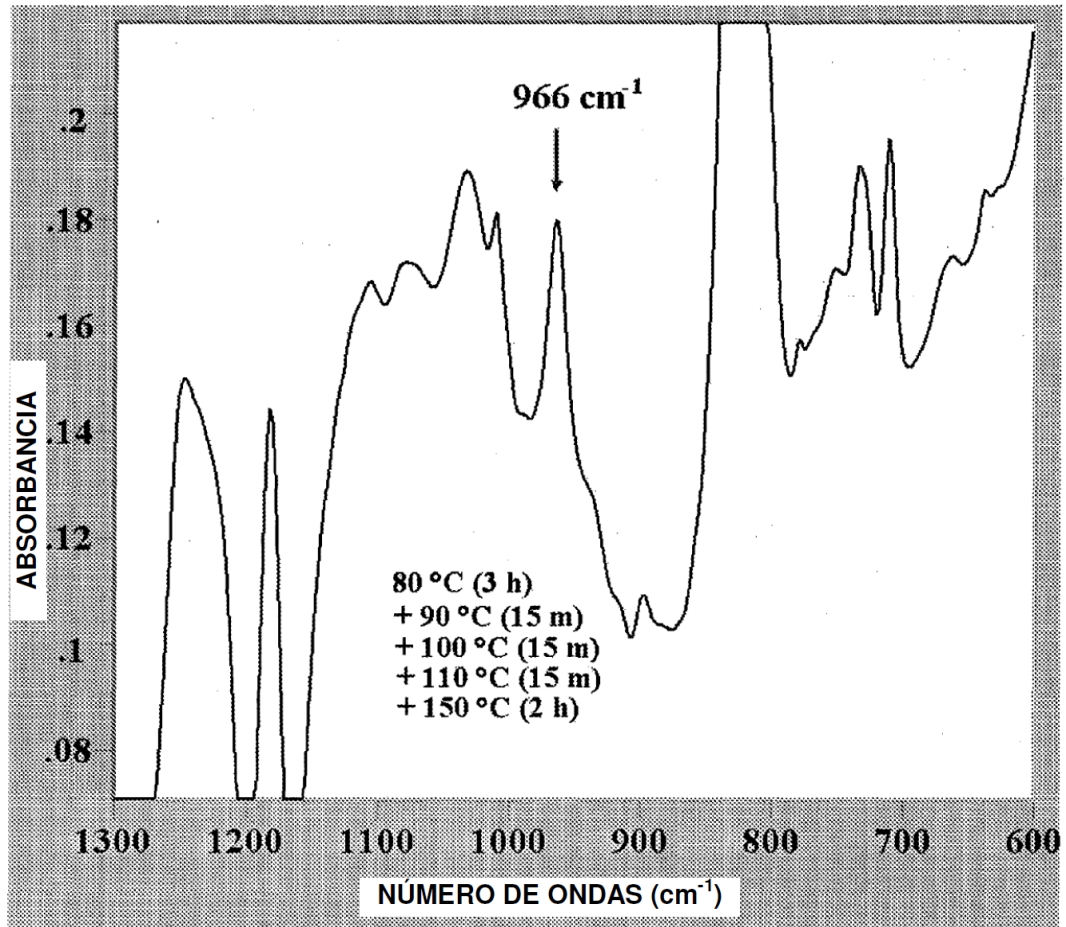


Fig. 4

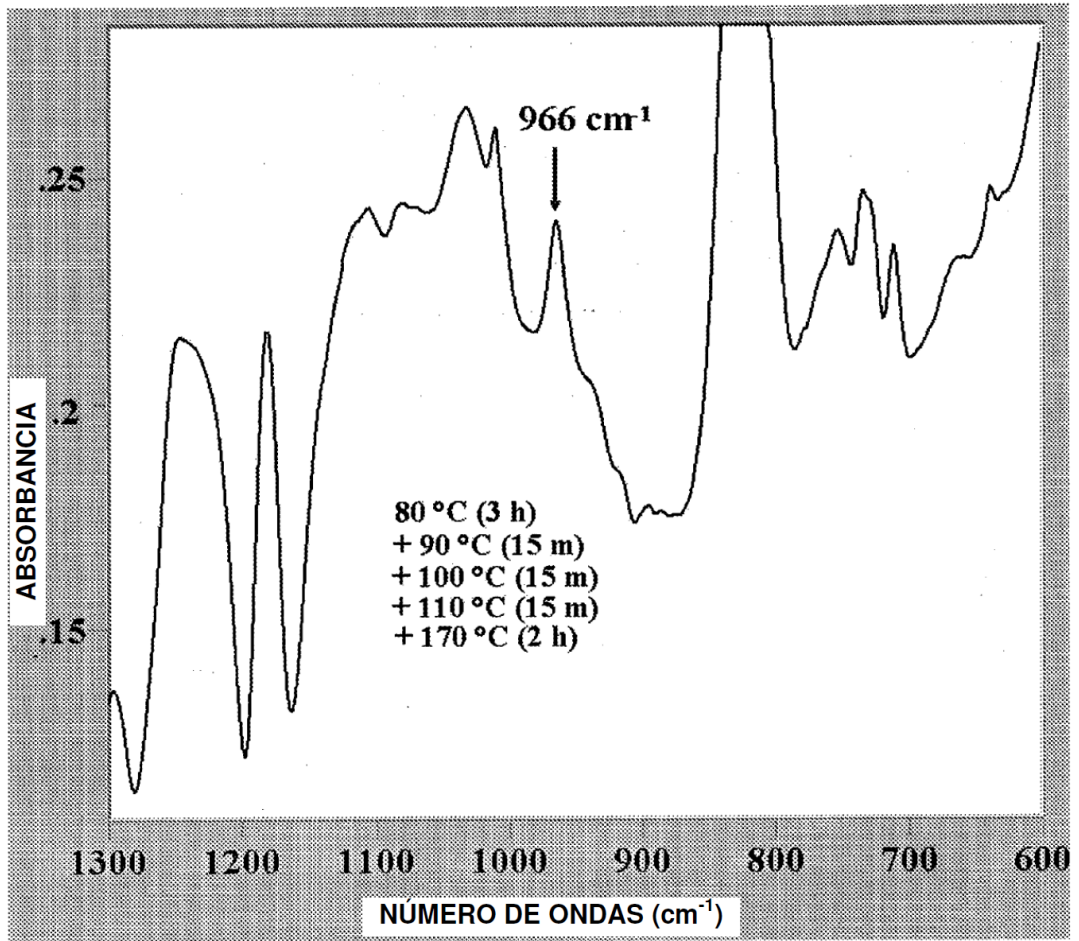


Fig. 5

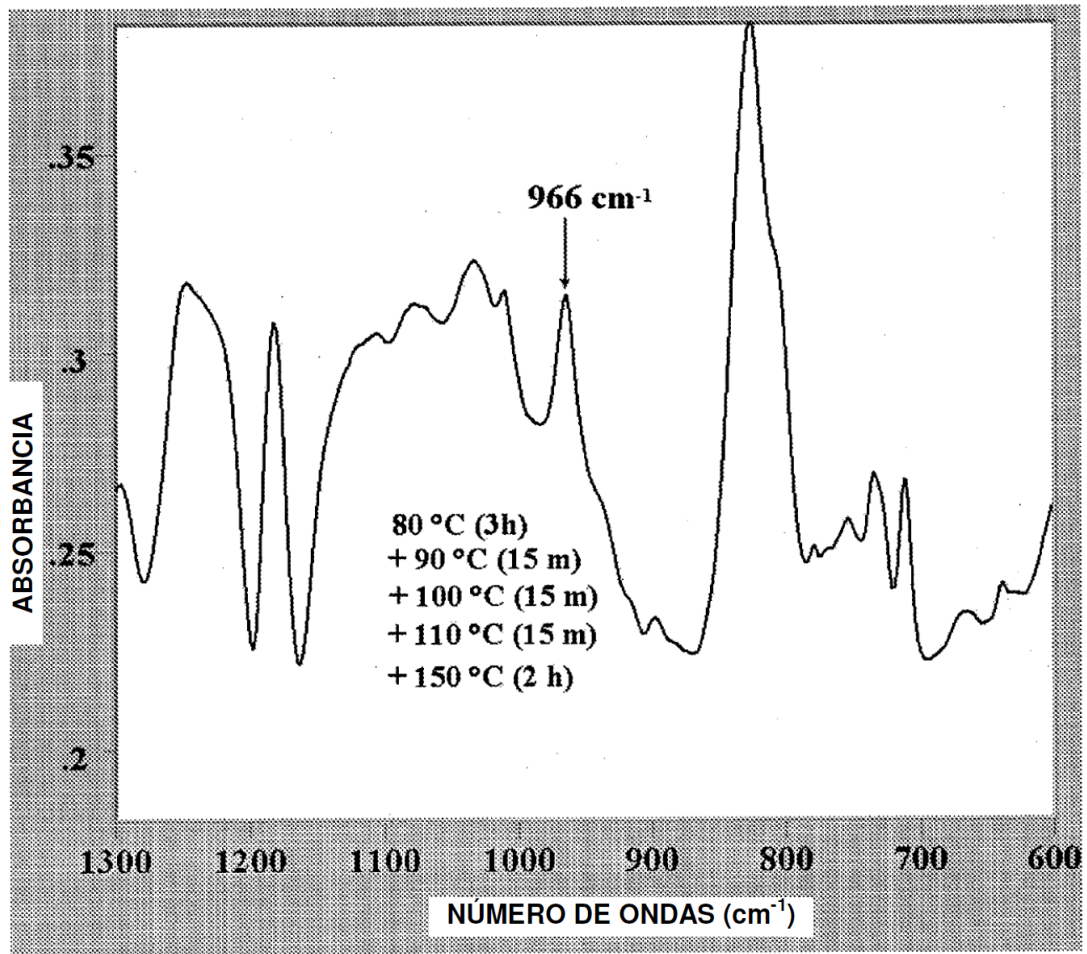


Fig. 6

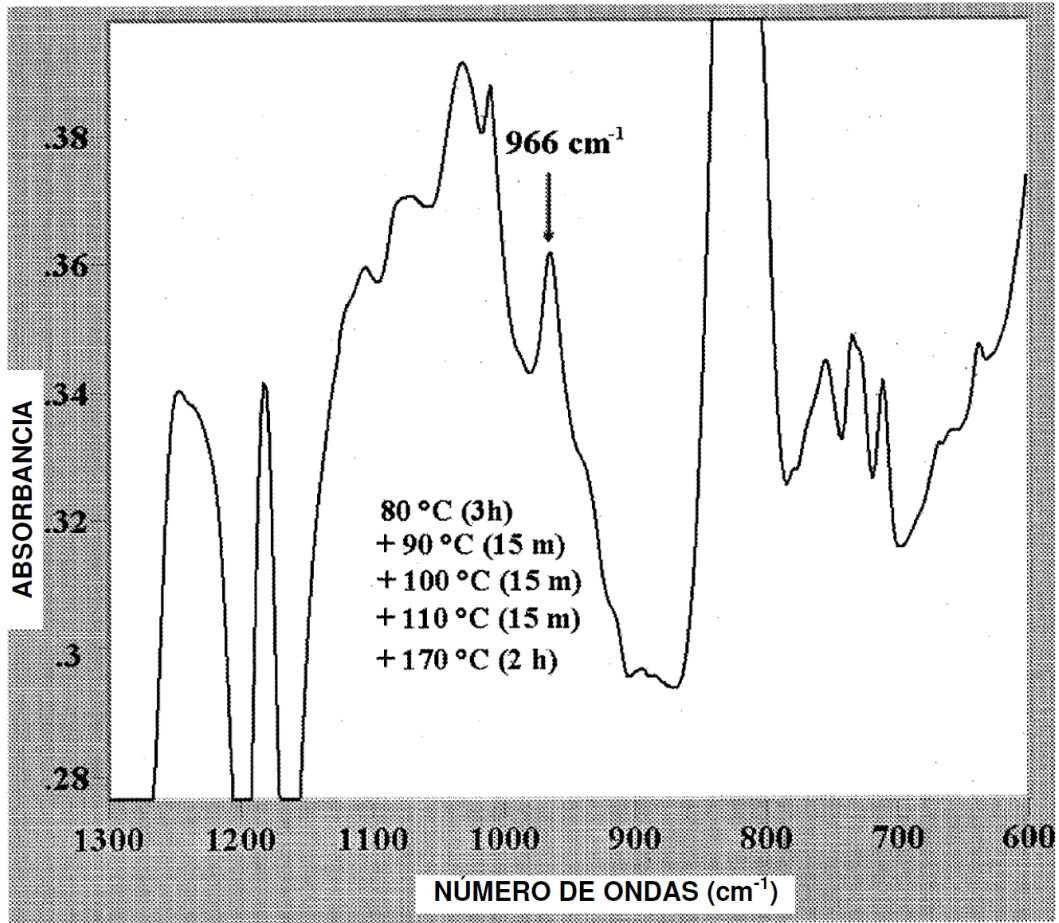


Fig. 7