

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 241**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 65/48</b>	(2006.01)
<b>B29C 65/50</b>	(2006.01)
<b>B29C 65/76</b>	(2006.01)
<b>B29C 65/82</b>	(2006.01)
<b>B29C 65/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)
<b>B29C 37/00</b>	(2006.01)
<b>B29L 31/30</b>	(2006.01)
<b>B29C 70/54</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2012 PCT/US2012/065389**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO2013101354**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012 E 12795687 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2797733**

54 Título: **Capa despegable, procedimiento de preparación de una superficie y unión de estructuras de material compuesto utilizando el mismo**

30 Prioridad:

**30.12.2011 US 201161582096 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHAO, YIQIANG;  
KOHLI, DALIP, KUMAR y  
SHAH, KUNAL, GAURANG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 616 241 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**

Capa despegable, procedimiento de preparación de una superficie y unión de estructuras de material compuesto utilizando el mismo.

Antecedentes

5 La presente divulgación se refiere en general a capas despegables para la preparación de superficies de sustratos de material compuesto, más particularmente, sustratos de material compuesto basados en resina, antes de la unión.

10 El lijado a mano, la limpieza con granalla y la retirada de capas por despegado son procedimientos convencionales de preparar superficies de sustratos de material compuesto basados en resina para la unión adhesiva en la industria aeroespacial. La unión adhesiva por retirada de una capa despegable es la más común de las tres técnicas porque ahorra una cantidad significativa de trabajo y crea una superficie más uniformemente tratada. La retirada de capas despegables implica habitualmente la aplicación de un material de tejido seco y texturizado sobre la superficie de unión del sustrato de material compuesto basado en resina seguido de curado. Después del curado, la capa despegable es retirada, es decir, es despegada, para revelar una superficie de unión rugosa o texturizada. Sin embargo, las capas despegables secas tienden a dejar fibras residuales rotas sobre la superficie de unión después del despegado. Esto conduce a deficientes características de la unión adhesiva porque las fibras residuales pueden actuar como defectos que impiden que el adhesivo humedezca completamente la superficie de unión del sustrato de material compuesto, dando como resultado, de ese modo, un fallo adhesivo. La experiencia general en la industria ha sido que el procedimiento de capas despegables no tiene fiabilidad ni previsibilidad con respecto al comportamiento de la unión.

20 El documento EP2103416 divulga una capa despegable preimpregnada a laminar sobre una superficie de un material compuesto preimpregnado para formar un miembro que tiene una parte cóncava, en donde la capa despegable preimpregnada es despegada después de realizar el endurecimiento.

El documento US2009229747 divulga formulaciones adhesivas que incluyen un monómero de acrilato y/o metacrilato; una resina de éster vinílico; y un catalizador.

25 El documento WO2007127032 divulga una composición de película de revestimiento pigmentada resistente por una parte a la luz ultravioleta y a la abrasión, adaptada para el curado conjunto con un material preimpregnado de material compuesto curado con amina utilizando una resina epoxi cicloalifática de base extendida en cadena.

Compendio

30 La presente divulgación proporciona una capa despegable rica en resina según la reivindicación 1 que no deja atrás fibras residuales después del despegado y puede funcionar bien con diferentes sustratos de material compuesto basados en resina. La capa despegable rica en resina está compuesta de una tela tejida impregnada con una matriz de resina diferente de la matriz de resina del sustrato de material compuesto. La capa despegable está diseñada de manera que, después de la retirada manual de la capa despegable de la superficie del sustrato de material compuesto, queda una delgada película de resina de la capa despegable sobre la superficie del sustrato de material compuesto para crear una superficie adherible, pero no queda material fibroso de la tela tejida sobre la misma superficie. Esta capa despegable rica en resina es capaz de modificar la superficie de diversos compuestos para una unión fiable con una variedad de adhesivos. Por lo tanto, podría considerarse como una capa despegable "universal".

40 La presente divulgación también proporciona un procedimiento según la reivindicación 14 de preparar una superficie para la unión del compuesto utilizando la tela despegada expuesta anteriormente. También se divulga un procedimiento para formar una estructura de material compuesto unida que incluye: la aplicación de una capa despegable sobre una superficie de un primer sustrato de material compuesto formado por resina reforzada con fibra; curado conjunto de la capa despegable y el primer sustrato de material compuesto; retirada de la capa despegable del primer sustrato de material compuesto dejando atrás una delgada capa de resina de la capa despegable sobre la superficie del sustrato de material compuesto; aplicación de una película adhesiva sobre al menos una de entre una superficie modificada del primer sustrato de material compuesto y una superficie de un segundo sustrato de material compuesto; puesta en contacto de la superficie modificada del primer sustrato de material compuesto con una superficie del segundo sustrato de material compuesto con la película adhesiva entre ellos; y curado para unir los sustratos.

50 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra esquemáticamente el mecanismo de trabajo de la capa despegable rica en resina según la presente divulgación.

La Fig. 2 muestra la línea de fractura que se produce cuando la capa despegable es retirada de un sustrato de material compuesto.

La Fig. 3 es una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de una tela de poliéster de ejemplo que puede usarse para la capa despegable rica en resina.

La Fig. 4 es una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de una tela de vidrio de ejemplo que se puede usar para la capa despegable rica en resina.

5 La Fig. 5 es una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de una superficie tratada después de que se retire la capa despegable rica en resina.

La Fig. 6 muestra los datos de tenacidad a la fractura ( $G_{1c}$ ) para varios preimpregnados unidos adhesivamente en un ejemplo.

10 Las Fig. 7A y 7B son imágenes mediante microscopio óptico que muestran la condición de fallo cohesivo de los preimpregnados unidos conjuntamente después del ensayo de tenacidad a la fractura ( $G_{1c}$ ) según un ejemplo.

### Descripción detallada

Se ha descubierto que una ventaja que puede realizarse al tratar un sustrato de material compuesto de resina reforzada con fibra con una capa despegable rica en resina para modificar la superficie del sustrato de material compuesto tratado para facilitar y promover una unión más fuerte y duradera entre la estructura de material compuesto tratada superficialmente y un segundo sustrato de material compuesto. La superficie del sustrato (10) de material compuesto es modificada mediante una delgada película (12) de resina que queda sobre ella después de que es despegada (Fig. 1) la capa despegable rica en resina (11). El mecanismo de trabajo de la capa despegable se ilustra mediante la Fig. 1. El espesor de la resina restante después de que se haya retirado la capa despegable es de aproximadamente 2 % a 15 % del espesor original de la capa despegable antes del despegado. Esta capa de resina de capa despegable restante proporciona una capa superficial uniforme para la unión adhesiva, incluyendo la unión conjunta y la unión secundaria. La unión conjunta en la industria de la unión de materiales compuestos significa unir un preimpregnado curado con un preimpregnado no curado usando un adhesivo. La unión secundaria significa unir un preimpregnado curado con otro preimpregnado curado usando un adhesivo. La reología y la cinética de curado de la resina de la capa despegable se controlan para minimizar el entremezclado entre la resina de la capa despegable y la resina del sustrato de material compuesto durante el curado, en el que la formulación de la resina de la capa despegable tiene una cinética de curado sustancialmente más rápida que la formulación de la resina del sustrato de material compuesto. Debido a que la capa despegable rica en resina puede usarse con varios sustratos de material compuesto de resina reforzada con fibra, puede considerarse como una capa despegable "universal".

30 Los sustratos de material compuesto de resina reforzada con fibra expuestos en el presente documento incluyen preimpregnados o laminados preimpregnados utilizados convencionalmente en la fabricación de piezas estructurales aeroespaciales. El término "preimpregnado" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a una hoja o lámina de fibras que ha sido impregnada con una resina de matriz. La resina de matriz puede estar presente en un estado no curado o parcialmente curado. El término "laminado de preimpregnación" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a una pluralidad de laminados preimpregnados que están colocados adyacentes entre sí en un apilamiento. Los laminados preimpregnados dentro del laminado pueden estar situados en una orientación seleccionada de unos con respecto a otros. Por ejemplo, los laminados preimpregnados pueden comprender capas preimpregnadas que tienen arquitecturas de fibras unidireccionales, con las fibras orientadas a 0°, 90°, un ángulo  $\theta$  seleccionado, y combinaciones de las mismas, con respecto a la dimensión más larga del laminado, como la longitud. Debe entenderse además que, en ciertas realizaciones, los preimpregnados pueden tener cualquier combinación de arquitecturas de fibras, tales como unidireccionales y multidimensionales.

45 La capa (11) despegable rica en resina de la presente divulgación está compuesta de una tela tejida (11a) impregnada de una matriz (11b) de resina, como se ilustra en la FIG. 1, y tiene un contenido de resina de al menos 20 % en peso basado en el peso total de la capa despegable, dependiendo del tipo específico de la tela tejida que es impregnada. En ciertas realizaciones, el contenido de resina está dentro del intervalo de 20 %-50 %. La formulación de la resina y la construcción de la tela se seleccionan de tal manera que no queden fibras rotas sobre la superficie del sustrato de material compuesto después de que se haya retirado la capa despegable. La línea (13) de fractura durante el despegado está dentro de la matriz (11b) de resina o en la interfaz fibra-resina, pero no dentro de la tela (11a), como se ilustra en la FIG. 2. La capa despegable rica en resina se retira fácilmente de la superficie del sustrato de material compuesto después del curado. Con este fin, presenta una resistencia al despegado no superior a 10 pulgada-libra/pulgada de ancho, según el Ensayo de Pelado en Tambor ASTM D1781.

55 La tela de la capa despegable rica en resina está compuesta de una pluralidad de hilos tejidos en un diseño de tejido. Cada hilo está compuesto de una pluralidad de filamentos fibrosos continuos (fibras individuales) retorcidos juntos. La tela tejida tiene un peso de tela dentro del intervalo de 50-250 g/m<sup>2</sup> (gramos/m<sup>2</sup>) preferiblemente 70-220 g/m<sup>2</sup>, y un espesor dentro del intervalo de 50-250  $\mu$ m, preferiblemente 100-200  $\mu$ m. El espesor es, principalmente, función del peso y del tipo de fibra, pero también depende del ligamento. El tipo de fibra de la tela tejida se puede seleccionar entre varios materiales sintéticos que incluyen poliésteres (poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(ácido láctico) y copolímeros de los mismos), polietileno, polipropileno,

nilón, materiales elastómeros tales como LYCRA®; y fibras de alto rendimiento tales como las poliamidas (por ejemplo, Kevlar), poliimidas, polietilenimina (PEI), polioxazol (por ejemplo Zylon), polibenzimidazol (PBI), poliéter éter cetona (PEEK) y vidrio. Los requisitos principales del material de fibra son: que el material no sea quebradizo y que tenga la requerida resistencia a la tracción. Además, los tejidos pueden tener un acabado de ajuste por calor u otros acabados convencionales.

El tamaño del hilo se puede expresar en términos de unidades de densidad lineal de masa, el denier. Un denier es igual al peso en gramos de 9.000 metros de hilo. Cuanto menor sea el número, más fino será el hilo. Para un rollo de tela, los hilos que discurren en la dirección del rollo y son continuos para toda la longitud del rollo son los hilos de *urdimbre*. Los hilos cortos que discurren transversalmente a la dirección del rollo se denominan hilos en *trama*. Para la capa despegable rica en resina, la tela se selecciona basándose en las siguientes características: hilos de urdimbre con densidad lineal de masa en el intervalo de 50-250 denier ( $5,55 \times 10^{-6}$ - $2,77 \times 10^{-5}$  kg/m), preferiblemente 70-230 denier ( $7,77 \times 10^{-6}$ - $2,55 \times 10^{-5}$  kg/m), y los hilos de la trama con una densidad lineal de masa en el intervalo de 50-250, preferiblemente de 70-230 denier, una resistencia a la tracción en urdimbre de 70 lbf/pulgada ( $1,23 \times 10^4$  N/m), preferiblemente  $\geq 80$  lbf/pulgada ( $1,40 \times 10^4$  N/m); una resistencia a la tracción de la trama de al menos 40 lbf/pulgada ( $7,00 \times 10^3$  N/m), preferiblemente  $\geq 50$  lbf/pulgada ( $8,76 \times 10^3$  N/m). El diseño de la tejeduría no está limitado y puede ser ligamento tafetán, ligamento de sarga, ligamento de esterilla, ligamento de satén y similares. La densidad de la tejeduría no debe ser demasiado alta para la tela basada en polímero (es decir, una tejeduría apretada) de modo que diera como resultado una deficiente impregnación de resina y una incompleta impregnación de los hilos.

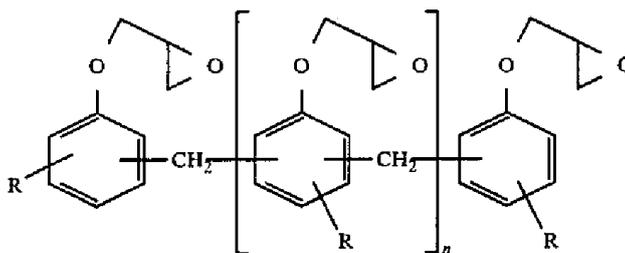
La Fig. 3 es una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de un tejido de poliéster de ejemplo que puede usarse para la capa despegable rica en resina. Este tejido en particular tiene un peso de  $110 \text{ g/m}^2$  e hilos con una densidad lineal de masa de 125 denier ( $1,38 \times 10^{-5}$  kg/m). Como puede verse en la Fig. 3, este tipo de tela de poliéster no está estrechamente tejida y contiene pequeñas aberturas en el tejido. Cuando la capa despegable que contiene este tipo de tela de poliéster es despegada de la superficie de material compuesto, se produce una película de resina con una superficie rugosa y sin fibras rotas. Dicha superficie rugosa es deseable para la unión. También pueden utilizarse telas estrechamente tejidas, tales como tejidos de vidrio, para formar la capa despegable rica en resina para crear una deseable rugosidad de la superficie para la unión del material compuesto. La Fig. 4 muestra un tejido de vidrio de ejemplo que se puede usar para la capa despegable rica en resina. Este tejido de vidrio está más estrechamente tejido y es más grueso que el tejido de poliéster mostrado en la Fig. 3; tiene un peso de  $205 \text{ g/m}^2$  y un espesor de  $175 \text{ }\mu\text{m}$ .

La matriz de resina de la capa despegable se forma a partir de una composición de resina curable que incluye: al menos una resina novolaca epoxidada que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2; resina epoxi difuncional seleccionada entre éteres diglicidílico de fenoles polihidroxilados; resina epoxi trifuncional seleccionada de éteres triglicidílico de aminofenoles; partículas de carga inorgánica (por ejemplo, sílice de combustión); y un agente de curado. La resina novolaca epoxidada constituye al menos un 40 % en peso basado en el peso total de la composición, preferiblemente 50-70 % en peso. La resina epoxi difuncional está presente en una cantidad de 10-35 %, preferiblemente 15-25 % en peso, la resina epoxi trifuncional está presente en una cantidad de 10-30 %, preferiblemente 10-20 % en peso, basado en el peso total de la composición de resina.

Ejemplos de resinas novolaca epoxidadas incluyen las obtenidas por reacción de fenoles tales como fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, p-ter-butilfenol, p-nonilfenol, 2,6-xilenol, resorcinol, bisfenol-A,  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftol, y naftalendiol con aldehídos tales como acetaldehído, formaldehído, furfural, glioxal y p-hidroxibenzaldehído en presencia de un catalizador ácido.

Las resinas novolacas epoxidadas adecuadas incluyen resinas novolacas epoxi fenol y resinas novolaca epoxi cresol representadas por la siguiente Estructura I:

(I)

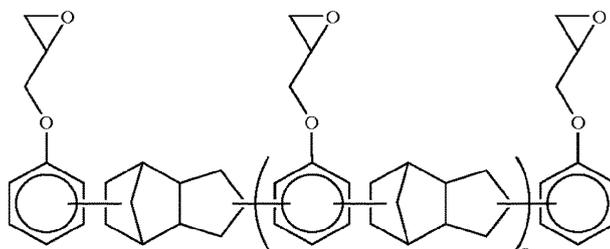


en donde n es un número entero de 0 a 8, R = H o CH<sub>3</sub>. Cuando R = H, la resina es una resina novolaca de fenol. Cuando R = CH<sub>3</sub>, la resina es una resina novolaca de cresol. Las resinas novolaca de epoxi-fenol están comercialmente disponibles como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 y DEN 485 de Dow Chemical Co. Las

resinas novolacas de epoxi cresol están disponibles comercialmente como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba-Geigy Corp.

Otra resina novolaca epoxidada adecuada es una resina novolaca epoxi hidrocarbonada que tiene un esqueleto de dicitropentadieno representado por la siguiente Estructura II:

5 (II)



en donde n es un número entero de 0 a 7. Ejemplos comerciales de tales resinas novolaca epoxi hidrocarbonada incluyen Tactix<sup>®</sup> 71756, Tactix<sup>®</sup> 556 y Tactix<sup>®</sup> 756 de Vantico Inc. En una realización, la resina novolaca de la Estructura I se usa conjuntamente con la resina novolaca que contiene dicitropentadieno de la Estructura II.

10 Las resinas epoxi difuncionales adecuadas incluyen éteres diglicídicos de bisfenol A o de bisfenol F, p. ej., Epon<sup>®</sup> 828 (resina epoxi líquida), D.E.R. 331, D.E.R. 661 (resina epoxi sólida) suministradas por Dow Chemical Co.

Los éteres triglicídicos de aminofenoles están comercialmente disponibles como Araldite<sup>®</sup> MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 de Huntsman Advanced Materials.

15 Los agentes de curado adecuados para las resinas epoxi en la composición de resina de la capa despegable incluyen una clase de agentes de curado conocida como ácidos de Lewis: trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub>), tricloruro de boro (BCl<sub>3</sub>) y complejos de los mismos, tales como complejos BF<sub>3</sub>-amina y complejos BCl<sub>3</sub>-amina. Ejemplos de complejos BF<sub>3</sub>-amina incluyen BF<sub>3</sub>-MEA de Ato-Tech, Anchor 1040 (BF<sub>3</sub> complejo con bencilamina e isopropilamina) de Air Products, Anchor 1115 (BF<sub>3</sub> complejo con aducto de isopropilamina) de Air Products, y Anchor 1170 (BF<sub>3</sub> complejo con clorobencilamina) también de Air Products. Ejemplos de complejos de BCl<sub>3</sub>-amina incluyen Omincure<sup>®</sup> BC-120. Los complejos se producen para proporcionar formas líquidas o sólidas en condiciones de uso normal. Muchos preimpregnados basados en epoxi comercialmente disponibles incluyen agentes de curado basados en amina tales como 3,3'-diaminodifenilsulfona (DDS) y dicianodiamida (DICY), que muestran una cinética de curado sustancialmente más lenta que los de una formulación de resina de capa despegable que contiene los agentes de curado anteriores, p. ej., BF<sub>3</sub> líquido. Como resultado, la formulación de resina de la capa despegable puede curar lo bastante rápido para minimizar el entremezclado con la resina preimpregnada durante el procedimiento de curado conjunto.

25 Para controlar el flujo de la composición resinosa y evitar la aglomeración en la misma se añaden cargas inorgánicas en forma de partículas (por ejemplo, en polvo) a la composición de resina de la capa despegable como un componente modificador de la reología. Cargas inorgánicas adecuadas que se pueden usar en la composición de la película superficial incluyen sílice de combustión, talco, mica, carbonato de calcio y alúmina. La cantidad de carga inorgánica puede estar dentro del intervalo de 1-10 % en peso, preferiblemente 1-5 % en peso, basado en el peso total de la composición de la película superficial.

35 En una realización, la composición de resina de la capa despegable puede incluir, en porcentajes en peso basados en el peso total de la composición de resina: aproximadamente 45-55 % de resina epoxi novolaca de fenol; aproximadamente 5-15 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitropentadieno, aproximadamente 20-30 % de éter diglicídico de bisfenol A; aproximadamente 15-25 % de éter triglicídico de aminofenol; aproximadamente 5-15 % de agente de curado BF<sub>3</sub>, y aproximadamente 1-5 % de carga inorgánica.

40 Además, también se pueden añadir uno o más disolventes orgánicos a la composición de resina descrita anteriormente, según sea necesario, para facilitar la mezcla de los componentes. Ejemplos de tales disolventes pueden incluir, pero no se limitan a, metiletilcetona (MEK), acetona, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.

45 La capa despegable rica en resina puede formarse revistiendo la composición de resina descrita anteriormente sobre la tela tejida para impregnar completamente los hilos en la tela usando procedimientos convencionales de revestimiento con disolvente o de fusión en caliente. La capa despegable en húmedo se deja luego secar si es necesario para reducir el contenido volátil, preferiblemente, a menos del 2 % en peso. El secado se puede hacer por secado al aire a temperatura ambiente durante una noche, seguido de secado en horno a 60 °C-76,66 °C (140 °F-170 °F), o por secado en horno a temperatura elevada según sea necesario para reducir el tiempo de secado. Posteriormente, la capa despegable seca rica en resina puede protegerse aplicando papeles protectores o películas sintéticas desprendibles (por ejemplo películas de poliéster) en lados opuestos. Tales papeles protectores o

5 películas sintéticas deben retirarse antes de usar la capa despegable para la unión superficial. La capa despegable desecada se aplica sobre una superficie de un sustrato de material compuesto basado en resina no curado (o parcialmente curado), p. ej., preimpregnado basado en epoxi. A continuación, la capa despegable junto con el sustrato de material compuesto se somete a curado conjunto. La capa despegable se retira después para dejar una delgada película de resina sobre el sustrato de material compuesto, formando de este modo una superficie modificada lista para unir con adhesivo con otro sustrato de material compuesto.

10 Para la unión conjunta y la unión secundaria de dos sustratos de material compuesto, se aplica una película adhesiva curable sobre al menos una de entre la superficie modificada de un primer sustrato de material compuesto que ya está curado y una superficie de un segundo sustrato de material compuesto. La superficie modificada del primer sustrato de material compuesto curado se pone en contacto con una superficie del segundo sustrato de material compuesto de tal manera que el adhesivo está entre los sustratos. A continuación se lleva a cabo el curado para formar una estructura de material compuesto unida. Los términos "curado" y "curar", tal como se usan en el presente documento, se refieren al procedimiento de polimerización y/o reticulación que puede realizarse por calentamiento, exposición a luz ultravioleta o radiación.

15 El curado conjunto de la capa despegable rica en resina y el sustrato de material compuesto basado en resina (por ejemplo, preimpregnado basado en epoxi) se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 110 °C (230 °F), más específicamente, dentro del intervalo de temperatura de 121 °C-190 °C (250 °F-375 °F). Se ha descubierto que una ventaja de la capa despegable rica en resina descrita en el presente documento es que la capa despegable se puede curar conjuntamente con la mayoría de preimpregnados comercialmente disponibles dentro del intervalo de curado anterior. Tales preimpregnados incluyen telas preimpregnadas de resina y/o cintas comercialmente disponibles como CYCOM 997, CYCOM 977-2, CYCOM 934, CYCOM 970, CYCOM 5317-3, CYCOM 5320-1 y CYCOM 851 de Cytec Industries Inc.; Hexply 8552 de Hexcel Corp.; y Toray 3900-2 de Toray Industries Inc. Después del curado conjunto, la capa despegable rica en resina curada presenta una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) ≥140 °C, en algunas realizaciones, 140 °C-200 °C, medida por el procedimiento de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Modulada.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de algunas realizaciones de la capa despegable rica en resina descrita en el presente documento y su aplicación, y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la presente divulgación.

#### 30 Ejemplo 1

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de poliéster con una formulación de resina compuesta, en % en peso, por: 45 % de resina epoxi novolaca de fenol-formaldehído; 11 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitropentadieno; 23 % de éter diglicídico de bisfenol A; 14 % de éter triglicídico de aminofenol; 5 % de BF<sub>3</sub> líquido, y 2 % de sílice de combustión. El tejido de poliéster tenía las siguientes propiedades:

35	Tela	
	Fibras de poliéster, ligamento de tafetán	
	Peso	85 g/m <sup>2</sup>
	Densidad lineal de masa	urdimbre 150 denier (1,66 x 10 <sup>-5</sup> kg/m), trama 150 denier (1,66 x 10 <sup>-5</sup> kg/m)
40	Resistencia a la tracción	urdimbre 2,7 x 10 <sup>4</sup> N/m (155 lbf/pulgada); trama 2,1 x 10 <sup>4</sup> N/m (120 lbf/pulgada)
	Espesor	~0,127 mm (0,005 pulgadas)

45 La formulación de resina se mezcló usando un procedimiento de fusión en caliente seguido de un procedimiento de adición de disolvente. Después de que se hizo la mezcla de fusión en caliente, se añadió disolvente de metil etil cetona (MEK) a la composición de resina para formar una suspensión sólida al 82 %. La composición de resina en húmedo se revistió sobre la tela usando un procedimiento de revestimiento con disolvente y se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente seguido de un procedimiento de secado en horno para disminuir el contenido de volátiles a menos del 2 %. La capa despegable seca tenía un contenido de resina de aproximadamente 43 % en peso y un espesor de aproximadamente 140 µm.

50 Como alternativa, la formulación de resina puede también mezclarse con MEK en un procedimiento ayudado con disolvente a temperatura ambiente. La mezcla de resina en húmedo obtenida con un contenido de sólidos del 82 % se puede revestir sobre el tejido de la misma forma descrita anteriormente.

La capa despegable seca expuesta anteriormente se usó para preparar la superficie de una cinta CYCOM 997 (de Cytec Industries Inc.) preimpregnada basada en epoxi reforzada con fibra. Después del curado conjunto a 177 °C, la capa despegable se despegó dejando atrás una superficie modificada lista para la unión. Se llevó a cabo un ensayo

de Pelado en Tambor (ASTM D1781) para evaluar la resistencia al despegado de la capa despegable. El resultado del ensayo indicó 11,1 Newton (2,5 pulgada-libra/pulgada de ancho). Esto demuestra que la capa despegable se despegó fácilmente. Se realizó análisis de la superficie por ATR-FTIR (Reflexión Total Atenuada) para estudiar la superficie tratada del preimpregnado después del curado y retirada de la capa despegable. Se encontró que sobre la parte superior del preimpregnado quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10  $\mu\text{m}$  de resina de la capa despegable. La Fig. 5 es una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie tratada después de que era retirada la capa despegable rica en resina que demuestra que no quedaban fibras rotas del tejido.

Ejemplo 2

Se fabricó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de poliéster con la siguiente formulación de resina, en % en peso: 45 % de resina epoxi novolaca de fenol-formaldehído; 11 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitropentadieno; 22,5 % de éter diglicidílico de bisfenol A; 13,5 % de éter triglicidílico de aminofenol; 6 % de  $\text{BF}_3$ -MEA; y 2 % de sílice de combustión. El tejido tenía las siguientes propiedades:

Tela

Fibras de poliéster, retorcidas, ligamento de tafetán

Peso 110  $\text{g/m}^2$

Densidad lineal de masa urdimbre 126 denier ( $1,4 \times 10^{-5}$  kg/m), trama 126 denier ( $1,4 \times 10^{-5}$  kg/m)

Resistencia a la tracción urdimbre  $1,8 \times 10^4$  N/m (105 lbf/pulgada); trama  $1,8 \times 10^4$  N/m (105 lbf/pulgada)

Espesor ~0,1143 mm (0,0045 pulgadas)

La formulación de resina se mezcló, se revistió sobre el tejido, se secó y se ensayó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar, quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10  $\mu\text{m}$  de resina de la capa despegable en la parte superior del preimpregnado después de que la capa despegable rica en resina era retirada, pero no quedaron fibras rotas del tejido.

Ejemplo 3

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de poliéster con la siguiente formulación de resina compuesta, en % en peso, por: 44,5 % de resina epoxi novolaca de fenol-formaldehído; 9 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitropentadieno; 22 % de éter diglicidílico de bisfenol A; 18 % de éter triglicidílico de aminofenol; 4,7 % de  $\text{BF}_3$  líquido; y 1,8 % de sílice de combustión. El tejido tenía las siguientes propiedades:

Tela

Fibras de poliéster, ligamento de tafetán

Peso 85  $\text{g/m}^2$

Densidad lineal de masa urdimbre 150 denier ( $1,66 \times 10^{-5}$  kg/m), trama 150 denier ( $1,66 \times 10^{-5}$  kg/m)

Resistencia a la tracción urdimbre  $2,7 \times 10^4$  N/m (155 lbf/pulgada); trama  $2,1 \times 10^4$  N/m (120 lbf/pulgada)

Espesor ~0,127 mm (0,005 pulgadas)

La formulación de resina se mezcló, se revistió sobre el tejido, se secó y se ensayó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar, quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10  $\mu\text{m}$  de resina de la capa despegable en la parte superior del preimpregnado después de que la capa despegable rica en resina era retirada, pero no quedaron fibras rotas del tejido.

Ejemplo 4

Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de poliéster con una formulación de resina compuesta, en % en peso, por: 44 % de resina epoxi novolaca de fenol-formaldehído; 9 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitropentadieno; 22 % de éter diglicidílico de bisfenol A; 17 % de éter triglicidílico de aminofenol; 6 % de  $\text{BF}_3$ -MEA, y 2 % de sílice de combustión. El tejido de poliéster tenía las siguientes propiedades:

Tela

Fibras de poliéster, retorcidas, ligamento de tafetán

Peso 110  $\text{g/m}^2$

## ES 2 616 241 T3

Densidad lineal de masa	urdimbre 126 denier ( $1,4 \times 10^{-5}$ kg/m), trama 126 denier ( $1,4 \times 10^{-5}$ kg/m)
Resistencia a la tracción	urdimbre $1,8 \times 10^4$ N/m (105 lbf/pulgada); trama $1,8 \times 10^4$ N/m (105 lbf/pulgada)
Espesor	~0,1143 mm (0,0045 pulgadas)

5 La formulación de resina se mezcló, se revistió sobre el tejido, se secó y se ensayó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar, quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10  $\mu\text{m}$  de resina de la capa despegable en la parte superior del preimpregnado después de que la capa despegable rica en resina era retirada, pero no quedaron fibras rotas del tejido.

### Ejemplo 5

10 Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de poliéster con una formulación de resina compuesta, en % en peso, por: 45,5 % de resina epoxi novolaca de fenol-formaldehído; 11,4 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitopentadieno; 22,8 % de éter diglicídico de bisfenol A; 13,7 % de éter triglicídico de aminofenol; 4,8 % de  $\text{BF}_3$  líquido, y 1,8 % de sílice de combustión. El tejido de poliéster tenía las siguientes propiedades:

### 15 Tela

Fibras de poliéster, retorcidas, ligamento de tafetán

Peso 110  $\text{g/m}^2$

Densidad lineal de masa urdimbre 126 denier ( $1,4 \times 10^{-5}$  kg/m), trama 126 denier ( $1,4 \times 10^{-5}$  kg/m)

Resistencia a la tracción urdimbre  $1,8 \times 10^4$  N/m (105 lbf/pulgada); trama  $1,8 \times 10^4$  N/m (105 lbf/pulgada)

20 Espesor ~0,1143 mm (0,0045 pulgadas)

La formulación de resina se mezcló, se revistió sobre el tejido, se secó y se ensayó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar, quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10  $\mu\text{m}$  de resina de la capa despegable en la parte superior del preimpregnado después de que la capa despegable rica en resina era retirada, pero no quedaron fibras rotas del tejido.

### 25 Ejemplo 6

30 Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de fibra de vidrio con una formulación de resina compuesta, en % en peso, por: 44,5 % de resina epoxi novolaca de fenol-formaldehído; 8,9 % de resina epoxi novolaca que contiene dicitopentadieno; 22,3 % de éter diglicídico de bisfenol A; 17,8 % de éter triglicídico de aminofenol; 4,7 % de  $\text{BF}_3$  líquido y 1,8 % de sílice de combustión. El tejido de poliéster tenía las siguientes propiedades:

### Tela

Fibras de vidrio, ligamento de tafetán

Peso 207  $\text{g/m}^2$

35 Resistencia a la tracción urdimbre  $6,1 \times 10^4$  N/m (350 lbf/pulgada); trama  $4,6 \times 10^4$  N/m (260 lbf/pulgada)

Espesor ~0,1778 mm (0,007 pulgadas)

40 La formulación de resina se mezcló, se revistió sobre el tejido de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después del secado, la capa despegable seca tenía un contenido de resina de aproximadamente 28 % en peso y un espesor de aproximadamente 195  $\mu\text{m}$ . La capa despegable rica en resina se ensayó a continuación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar, quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10  $\mu\text{m}$  de resina de la capa despegable en la parte superior del preimpregnado después de que la capa despegable rica en resina era retirada, pero no quedaron fibras rotas de el tejido.

### Ejemplo 7

45 Se preparó una capa despegable rica en resina impregnando un tejido de poliéster con la formulación de la resina descrita en el Ejemplo 6. El tejido de poliéster tenía las siguientes propiedades:

### Tela

Fibras de poliéster, retorcidas, ligamento de tafetán

## ES 2 616 241 T3

Peso	110 g/m <sup>2</sup>
Densidad lineal de masa	urdimbre 126 denier (1,4 x 10 <sup>-5</sup> kg/m), trama 126 denier (1,4 x 10 <sup>-5</sup> kg/m)
Resistencia a la tracción	urdimbre 1,8 x 10 <sup>4</sup> N/m (105 lbf/pulgada); trama 1,8 x 10 <sup>4</sup> N/m (105 lbf/pulgada)
Espesor	~0,1143 mm (0,0045 pulgadas)

- 5 La formulación de resina se mezcló, se revistió sobre el tejido, se secó y se ensayó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se observó un resultado similar, quedaba una delgada capa de aproximadamente 3-10 µm de resina de la capa despegable en la parte superior del preimpregnado después de que la capa despegable rica en resina era retirada, pero no quedaron fibras rotas del tejido.

### Ejemplo 8

- 10 Ensayo de cizallamiento de doble traslape

Se unieron entre sí preimpregnados CYCOM 970 (de Cytec Industries Inc.) utilizando un adhesivo comercialmente disponible FM 318 M.05 psf (de Cytec Industries Inc.). A cada temperatura de ensayo se ensayaron tres a cuatro muestras de preimpregnados unidos. Antes de la unión, se preparó la superficie de unión de los preimpregnados utilizando la capa despegable rica en resina, como se expone en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los datos de cizallamiento medio a las temperaturas de ensayo de 23 °C, -55 °C y 72 °C basadas en el Ensayo de Cizallamiento de Doble Traslape (ASTM D3528). Como se observa en la Tabla 2, la capa despegable fomenta el fallo cohesivo a las diversas temperaturas de ensayo.

TABLA 2

Temperatura de ensayo	Cizallamiento medio (MPa)
23 °C	35,5
-55 °C	32,9
72 °C	31,7

### Ejemplo 9

- 20 Ensayo de doble viga en voladizo

Se formaron muestras de preimpregnados unidas usando diversos materiales preimpregnados comercialmente disponibles y un adhesivo FM 309-1 comercialmente disponible (de Cytec Industries Inc.). Antes de la unión, se preparó la superficie de unión de los preimpregnados usando la capa despegable rica en resina como se expuso en el Ejemplo 1. Se llevó a cabo el Ensayo de la Doble Viga en Voladizo (ASTM D5528) a 23 °C y -55 °C para medir la tenacidad a la fractura interlamina ( $G_{1c}$ ) de los preimpregnados unidos y los resultados se muestran en la Fig. 6.

Los preimpregnados CYCOM 5317-6 (de Cytec Industries Inc.) se unieron conjuntamente usando adhesivo estructural FM 309-1 M.05 psf. Antes de la unión conjunta, se usó una capa despegable rica en resina formada con el tejido de vidrio mostrado en la Fig. 4 para preparar la superficie de unión en uno de los preimpregnados. Las Fig. 7A y 7B muestran el estado de fallo cohesivo después del ensayo de  $G_{1c}$  de los preimpregnados unidos conjuntamente.

Los términos "primero", "segundo" y similares, en el presente documento no indican ningún orden, cantidad ni importancia, sino que en su lugar se utilizan para distinguir un elemento de otro, y los términos "un" y "una" en el presente documento no indican una limitación de cantidad, sino que en su lugar indican la presencia de al menos uno de los artículos mencionados. El modificador "más o menos" o "aproximadamente" utilizado en relación con una cantidad incluye el valor declarado y tiene el significado impuesto por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado con la medida de la cantidad particular) El sufijo "(s)", como se usa en el presente documento, pretende incluir tanto el singular como el plural del término que modifica, incluyendo de ese modo uno o más de ese término (por ejemplo, metal(s) incluye uno o más metales). Los intervalos descritos en el presente documento son inclusivos e independientemente combinables (por ejemplo, intervalos de "hasta más o menos 25 % en peso, o, más específicamente, más o menos 5 % en peso a más o menos 20 % en peso", incluye los extremos y todos los valores intermedios de los intervalos de "más o menos 5 % hasta más o menos 25 % en peso, etc.).

Se pretende que la invención no sea limitada a la realización particular descrita como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

45

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de capa despegable para la preparación superficial de diversos sustratos de material compuesto, comprendiendo dicho sistema:

5 (a) un sustrato (10) de material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una primera matriz de resina curada; y

(b) una capa despegable (11) rica en resina adherida a una superficie del sustrato (10) de material compuesto, comprendiendo dicha capa despegable una tela tejida (11a) impregnada con una segunda matriz (11b) de resina curada, diferente de la primera matriz de resina,

10 en la que, una vez retirada manualmente la capa despegable de la superficie del sustrato de material compuesto, permanece sobre la superficie del sustrato de material compuesto una delgada película de la segunda matriz (12) de resina para proporcionar una superficie de unión capaz de unión conjunta y unión secundaria con otro sustrato de material compuesto,

15 en el que dicha segunda matriz (11b) de resina está formada de una composición de resina que comprende:

20 al menos una resina novolaca epoxidada que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2;

una resina epoxi difuncional seleccionada entre éteres diglicidílicos de fenoles polihidroxilados;

una resina epoxi trifuncional seleccionada de éteres triglicidílicos de aminofenoles;

25 un agente de curado; y

partículas de carga inorgánica;

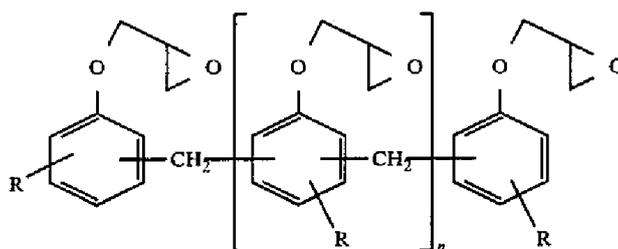
30 en el que dicha capa despegable (11) tiene un contenido de resina de al menos 20 % en peso basado en el peso total de la capa despegable, y

35 en el que dicha tela tejida (11a) comprende una pluralidad de hilos tejidos en un diseño de tejeduría, teniendo dichos hilos una resistencia a la tracción en urdimbre de  $\geq 1,23 \times 10^4$  N/m (70 lbf/pulgada), una resistencia a la tracción en trama de  $\geq 7,00 \times 10^3$  N/m (40 lbf/pulgada), una densidad lineal de masa en urdimbre dentro del intervalo de 50-250 denier ( $5,55 \times 10^{-6}$ - $2,77 \times 10^{-5}$  kg/m), y una densidad lineal de masa en trama dentro del intervalo de 50-250 denier ( $5,55 \times 10^{-6}$ - $2,77 \times 10^{-5}$  kg/m).

40 2. El sistema de la reivindicación 1, en donde dichos hilos tienen una resistencia a la tracción en urdimbre  $\geq 1,40 \times 10^4$  N/m (80 lbf/pulgada), resistencia a la tracción en trama  $\geq 8,76 \times 10^3$  N/m (50 lbf/pulgada), una densidad lineal de masa dentro del intervalo de 70-230 denier ( $7,77 \times 10^{-6}$ - $2,55 \times 10^{-5}$  kg/m), y una densidad lineal de masa en trama dentro del intervalo de 70-230 denier ( $7,77 \times 10^{-6}$ - $2,55 \times 10^{-5}$  kg/m).

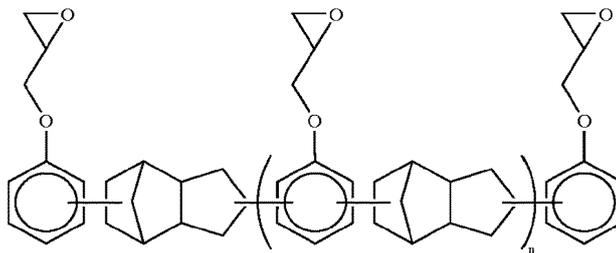
3. El sistema de la reivindicación 1 o 2, en donde la delgada película que queda de la segunda matriz (12) de resina tiene un espesor de aproximadamente 2 %-15 % del espesor original de la capa despegable (11) antes de retirar.

45 4. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de resina comprende al menos una resina novolaca epoxidada seleccionada de resinas novolaca epoxi fenol y resinas novolaca epoxi cresol representadas por la siguiente estructura:



en donde n es un número entero de 0 a 8, R = H o CH<sub>3</sub>.

5. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la composición de resina comprende además una resina epoxi novolaca que contiene dicitopentadieno representada por la siguiente estructura:



en donde n = un número entero de 0 a 7.

- 5 6. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dicha tela tejida (11a) tiene un peso de tela dentro del intervalo de 50-250 g/m<sup>2</sup> o 70-220 g/m<sup>2</sup>.
7. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicha tela tejida (11a) tiene un espesor de tela en el intervalo de 50-250 μm o de 100-200 μm.
8. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde los hilos de la tela tejida (11a) están fabricados de materiales seleccionados del grupo que consiste en: poliésteres, polietileno, polipropileno, nilón, materiales elastómeros, poliaramidas, poliiimidaz, polietilenimina (PEI), polioxazol, polibenzimidazol (PBI), poliéter éter cetona (PEEK) y vidrio.
9. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicha capa despegable tiene un contenido de resina dentro del intervalo de 20 %-50 % en peso basado en el peso total de la capa despegable.
10. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde dicha capa despegable tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) dentro del intervalo de 140 °C-200 °C.
11. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el agente de curado se selecciona del grupo que consiste en BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> y complejos de los mismos.
12. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde dicha segunda matriz (11b) de resina se forma a partir de una composición de resina que comprende:
- 20 resina novolaca de epoxi fenol que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2;
- resina novolaca epoxi que contiene dicitopentadieno que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2;
- 25 éter diglicidílico de bisfenol A;
- éter triglicidílico de aminofenol;
- un agente de curado seleccionado del grupo que consiste en BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> y complejos de los mismos; y sílice de combustión.
- 30 13. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde las resinas novolaca están constituyendo al menos un 20 % en peso basado en el peso total de la composición
14. Un procedimiento para la preparación de las superficies de diversos sustratos de material compuesto que comprende:
- 35 (a) proporcionar un sustrato (10) de material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una primera matriz de resina;
- (b) colocar una capa despegable (11) rica en resina en contacto con una superficie de dicho sustrato (10) de material compuesto, siendo formada dicha capa despegable impregnando una tela tejida (11a) con una composición (11b) de resina curable diferente de la matriz de resina del sustrato de material compuesto y que comprende:
- 40 al menos una resina novolaca epoxidada que tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2;
- una resina epoxi difuncional seleccionada entre éteres diglicidílicos de fenoles polihidroxilados;
- 45 una resina epoxi trifuncional seleccionada de éteres triglicidílicos de aminofenoles;
- un agente de curado; y

partículas en trama inorgánicas,

5 en donde dicha tela tejida (11a) comprende una pluralidad de hilos tejidos en un diseño de tejeduría, teniendo dichos hilos una resistencia a la tracción en urdimbre de  $\geq 1,23 \times 10^4$  N/m (70 lbf/pulgada), una resistencia a la tracción en trama de  $7,00 \times 10^3$  N/m (40 lbf/pulgada), una densidad lineal de masa en urdimbre dentro del intervalo de 50-250 ( $5,55 \times 10^{-6}$ - $2,77 \times 10^{-5}$  Kg/m) y una densidad lineal de masa en trama dentro del intervalo de 50-250 denier ( $7,77 \times 10^{-6}$ - $2,55 \times 10^{-5}$  kg/m) y dicha capa despegable tiene un contenido de resina de al menos 20 % en peso basado en el peso total de la capa despegable;

10 (c) curado conjunto de la capa despegable y del sustrato (10) de material compuesto; y

15 (d) retirada de la capa despegable de la superficie del sustrato (10) de material compuesto de manera que queda una delgada película de resina de la capa despegable sobre la superficie del sustrato de material compuesto para proporcionar una superficie de unión capaz de una unión conjunta y una unión secundaria con otro sustrato de material compuesto;

en donde, preferiblemente, dicho curado conjunto se lleva a cabo a una temperatura mayor que 110 °C (230 °F) o 121 °C-190 °C (250 °F-375 °F).

20 15. Un procedimiento para formar una estructura de material compuesto unida que comprende el procedimiento para la preparación de la superficie de diversos sustratos de material compuesto según la reivindicación 14, en donde el curado conjunto en la etapa (c) está a una temperatura mayor que 110 °C (230 °F); y en donde después de retirar la capa despegable en la etapa (d) no queda ningún material fibroso de la tela tejida (11a) en la misma superficie;

25 y que comprende además las etapas de:

(e) proporcionar un segundo sustrato de material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una segunda matriz de resina;

30 (f) aplicar una película adhesiva sobre la superficie de unión del primer sustrato o sobre una superficie del segundo sustrato;

(g) colocar la superficie de unión del primer sustrato (10) de material compuesto en contacto con una superficie del segundo sustrato de material compuesto con la película adhesiva entre ellos; y

35 (h) curar para unir los sustratos primero y segundo.

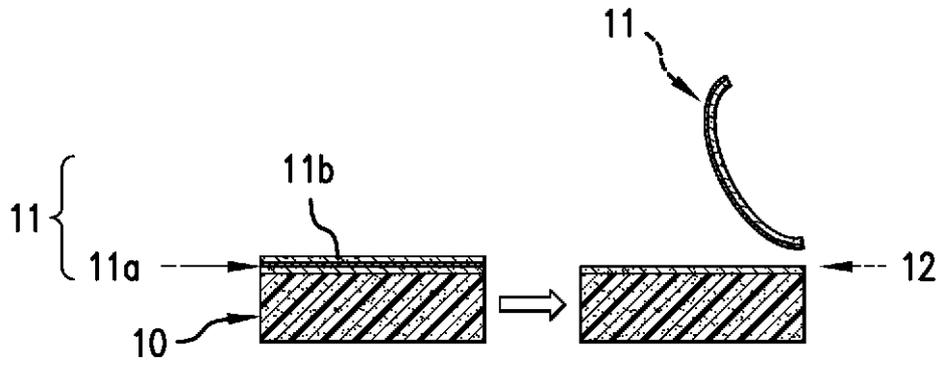


FIG. 1

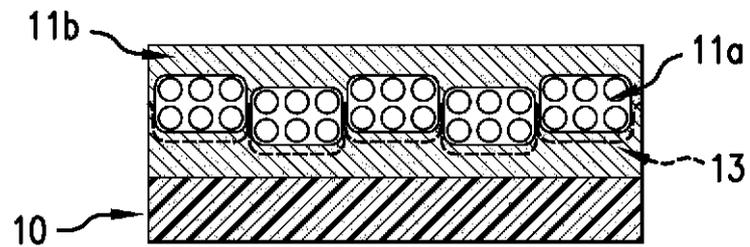
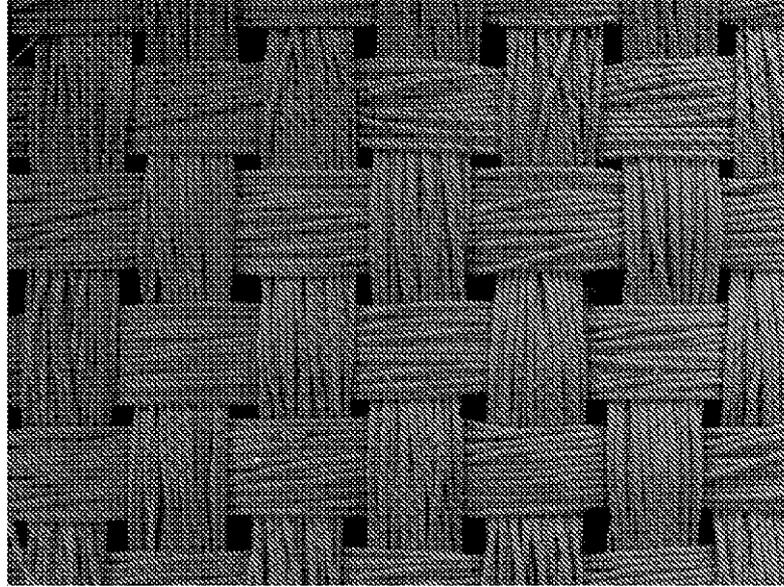
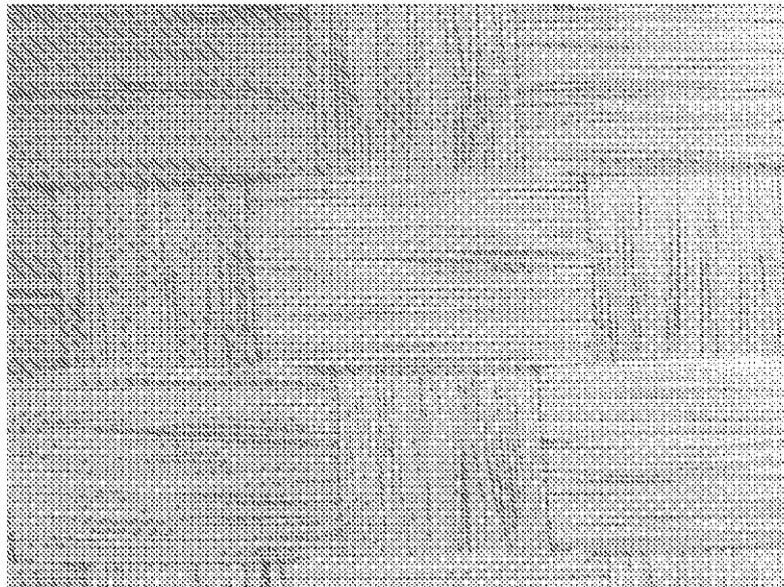


FIG. 2



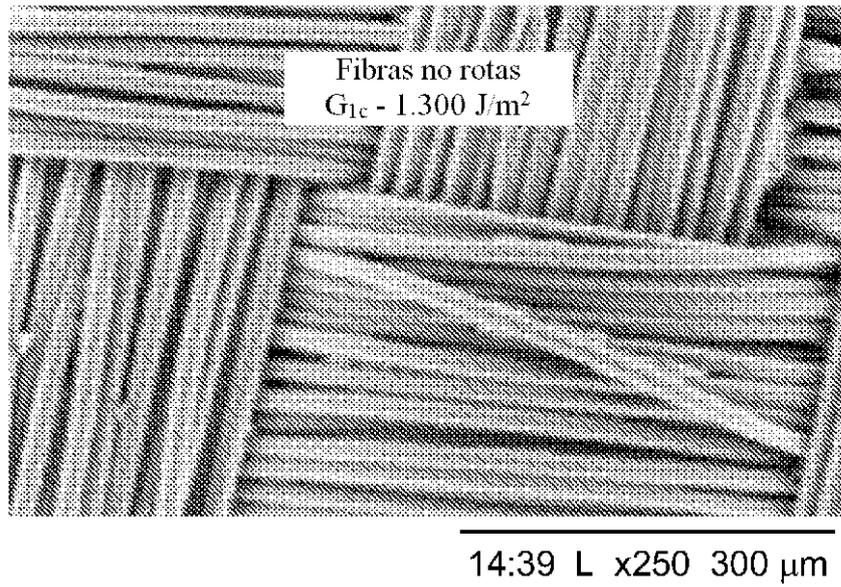
16:17 L D2.2 x100 1 mm

FIG.3



16:33 L D2.1 x100 1 mm

FIG.4



**FIG.5**

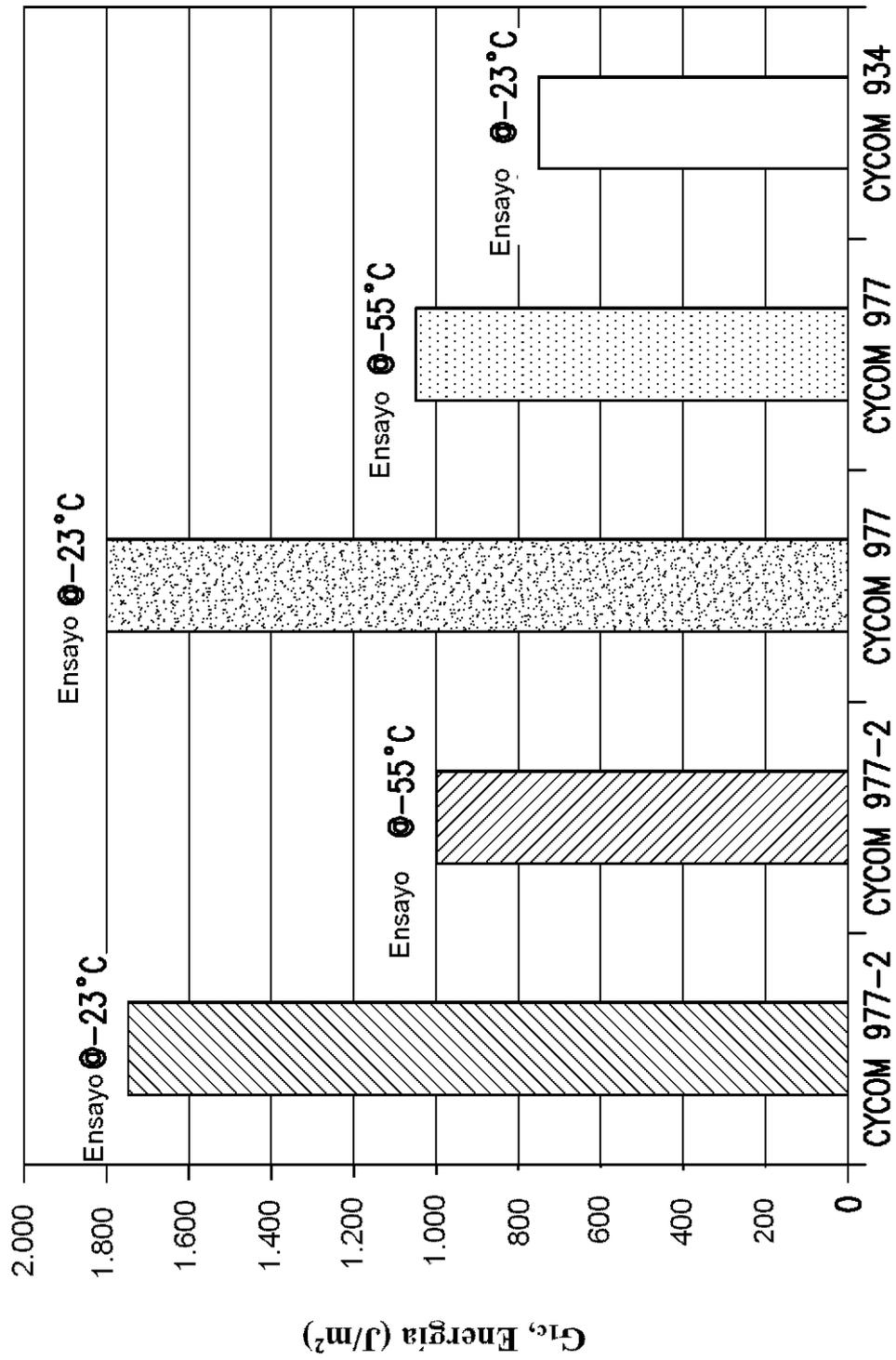
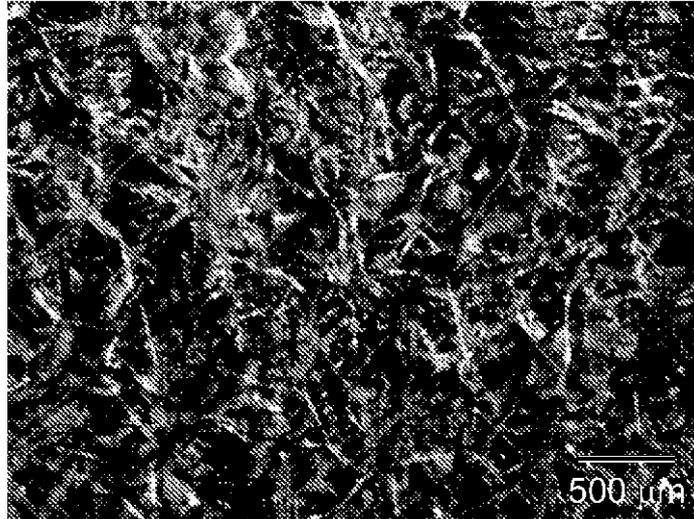
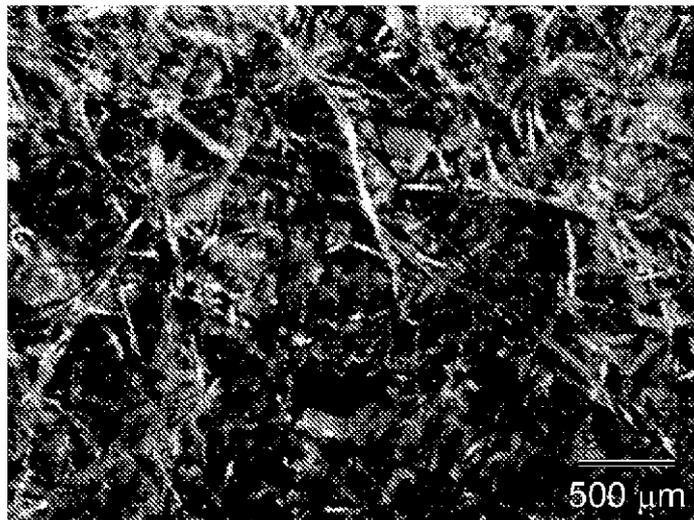


FIG.6



Lado de la unión conjunta

FIG.7A



Lado curado previamente

FIG.7B