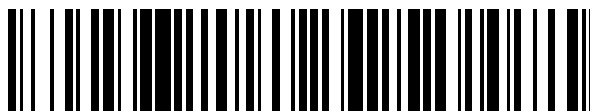


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 304**

51 Int. Cl.:

B29C 70/08 (2006.01)

B29C 70/88 (2006.01)

B29C 41/00 (2006.01)

B29C 41/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2010 PCT/US2010/049916**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11038065**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2010 E 10760557 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2480398**

54 Título: **Materiales compuestos termoplásticos y métodos para obtenerlos y usarlos**

30 Prioridad:

24.09.2009 US 245399 P

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

19.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRATTE, JAMES, F.;
ROGERS, SCOTT, A. y
PONSOLLE, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 638 304 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

Materiales compuestos termoplásticos y métodos para obtenerlos y usarlos

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

5 La materia objeto de la presente invención se refiere a materiales compuestos termoplásticos y prepregs usados para crear estructuras que tienen una relación elevada de resistencia a peso. Más particularmente, en ciertas realizaciones, la presente invención se refiere a materiales compuestos termoplásticos en capas para uso en procedimientos de laminación y conformación rápidos, materiales compuestos los cuales poseen una región entre 10 capas que contiene al menos un polímero que es rico en cristalinidad y cristaliza parcial o totalmente durante la ventana del proceso del procedimiento de laminación o conformación rápido, y una región de capa exterior que contiene un polímero que no tiene cristalización o tiene cristalización baja y es miscible y/o compatible con el polímero de la región entre capas, y tiene una menor temperatura de fusión y de procesamiento que el polímero de la región entre capas. Tales materiales compuestos termoplásticos son útiles en aplicaciones aeroespaciales y en otras aplicaciones de automoción/industriales de buen rendimiento.

15 2. Descripción de la técnica relacionada

Los materiales termoplásticos y termoendurecidos reforzados tienen amplia aplicación en, por ejemplo, las industrias aeroespacial, de automoción, industrial/química, y de artículos deportivos. Las resinas termoendurecibles se impregnan en el material reforzante antes del curado, mientras que los materiales resinosos tienen una viscosidad 20 baja. Los materiales compuestos termoendurecidos sufren varias desventajas. Se usan bajas presiones de moldeo para preparar estos materiales compuestos, para evitar el daño a las fibras. Estas bajas presiones, sin embargo, hacen difícil suprimir la formación de burbujas en el material compuesto, lo que puede dar como resultado espacios vacíos o defectos en el revestimiento de la matriz. De este modo, la mayoría de los problemas de procesamiento con materiales compuestos termoendurecidos están relacionados con la eliminación del aire atrapado o volátiles, de manera que se produzca una matriz libre de espacios vacíos. Los materiales compuestos termoendurecidos 25 obtenidos mediante el método de prepreg requieren tiempos de curado prolongados, con presiones alternas para controlar el flujo de la resina a medida que se espesa, para evitar burbujas en la matriz. Mientras que la fabricación actual de grandes estructuras utiliza la colocación robótica del material compuesto termoendurecido para incrementar la velocidad de producción, su velocidad de producción global para el componente está limitada por el curado prolongado en la etapa del procedimiento de autoclave y operaciones relacionadas para preparar el material para esa etapa del procedimiento. Algunos procedimientos con volúmenes elevados, tales como la infusión de la resina, evitan la etapa de prepreg, pero todavía requieren un equipo y materiales especiales junto con una monitorización constante del procedimiento durante la duración del tiempo de curado (por ejemplo, patentes U.S. n^{os} 4.132.755 y 5.721.034). Aunque las resinas termoendurecidas han sido exitosas como en aplicaciones de materiales compuestos de menor volumen, las dificultades en el procesamiento de estas resinas ha limitado su uso en 35 aplicaciones de volúmenes más grandes.

Las composiciones termoplásticas, por el contrario, son más difíciles de impregnar en el material reforzante, debido a viscosidades comparativamente mayores. Por otro lado, las composiciones termoplásticas ofrecen un número de beneficios con respecto a las composiciones termoendurecibles. Por ejemplo, los prepregs termoplásticos se pueden fabricar más rápidamente en artículos. Otra ventaja es que los artículos termoplásticos formados a partir de tales prepregs se pueden reciclar. Además, se pueden lograr materiales compuestos resistentes al daño, con un excelente comportamiento en entornos húmedos calientes, mediante la selección apropiada de la matriz termoplástica. Las resinas termoplásticas son polímeros de cadena larga de peso molecular elevado. Estos polímeros son muy viscosos cuando se funden, y a menudo son no newtonianos en su comportamiento de flujo. De este modo, mientras que los materiales termoendurecidos tienen viscosidades en el intervalo de 100 a 5.000 40 centipoise (0,1 a 5 Pa*s), los materiales termoplásticos tienen viscosidades en estado fundido que oscilan de 5.000 a 20.000.000 centipoise (5 a 20.000 Pa*s), y más típicamente de 20.000 a 1.000.000 centipoise (20 a 1000 Pa*s). A pesar de la diferencia de tres órdenes de magnitud en la viscosidad entre materiales termoendurecidos y materiales termoplásticos, algunos procedimientos se han aplicado a ambos tipos de matrices para laminar materiales fibrosos.

Los materiales plásticos reforzados con fibras se pueden fabricar impregnando primeramente el refuerzo de fibras con resina para formar un prepreg, consolidando después dos o más prepregs en un laminado, opcionalmente con etapas de conformación adicionales. Debido a la elevada viscosidad de los materiales termoplásticos, la mayoría de los procedimientos para formar prepregs termoplásticos implican revestir el exterior de los haces de fibras con un polvo de polímero termoplástico en lugar de revestir los filamentos individuales. El polvo de polímero se funde entonces para forzar el polímero alrededor de, en y sobre los filamentos individuales. Unos pocos procedimientos aplican directamente la masa fundida a las fibras. Se puede obtener una cinta revistiendo una banda seca de fibras colimadas con el polímero, y aplicando un procedimiento de calefacción que fuerza al polímero dentro y alrededor de las fibras (por ejemplo, véanse las patentes U.S. n^{os} 4.549.920 y 4.559.262). Otro procedimiento usado para revestir e impregnar una banda seca de fibras colimadas es hacer pasar la banda a través de una suspensión acuosa de 55

partículas finas de polímero termoplástico, mediante lo cual las partículas de polímero son atrapadas en los haces de filamentos. El calor y presión subsiguientes en el procedimiento separan el agua por evaporación y funden entonces el polímero para forzarlo al interior y alrededor de los haces de filamentos. Este procedimiento se describe en las patentes U.S. n^{os} 6.372.294; 5.725.710; 4.883.552 y 4.792.481. Una modificación al procedimiento de impregnación por suspensión acuosa es eliminar el uso de agua y tensioactivo como agentes dispersantes para las partículas poliméricas y cargar electrostáticamente en su lugar las partículas en un lecho fluidizado de aire para atrapar las partículas en el haz de filamentos. Las zonas subsiguientes de calor y presión funden el polímero para revestir/impregnar el haz de filamentos como se explica en la patente U.S. n^o 5.094.883. De este modo, para los expertos en la técnica, hay múltiples métodos para revestir y/o impregnar un sustrato fibroso dado el equipo de procedimiento disponible, y la selección apropiada de la forma del producto polimérico (copos, polvo fino, película, velo no tejido, peletes) y la viscosidad en estado fundido.

Los laminados que comprenden una primera capa de un material compuesto termoconformable reforzado con fibras que contiene filamentos reforzantes y una capa adherente de un segundo polímero termoconformable también son conocidos desde el documento EP320155. El polímero termoconformable de la capa adherente puede comprender un polímero cristalino que tiene una temperatura de fusión menor que la temperatura de fusión del polímero termoconformable de la primera capa. No se proporciona ninguna indicación sobre la cristalinidad de los polímeros termoconformables en las dos capas.

Los métodos conocidos para la fabricación de artículos de materiales compuestos incluyen la fabricación manual y la automatizada. La fabricación manual supone cortar manualmente y colocar el material por un técnico a una superficie del mandril. Este método de fabricación consume tiempo y es costoso, y posiblemente podría dar como resultado la falta de uniformidad en el estratificado. Las técnicas de fabricación automatizada conocidas incluyen: máquinas laminadoras de cintas planas (FTLM) y máquinas laminadoras de cintas de contornos (CTLTM). Típicamente, tanto las FTLM como las CTLTM emplean un dispensador de material compuesto solitario que viaja sobre la superficie de trabajo sobre la que se va a aplicar el material compuesto. El material compuesto se deposita típicamente en una sola fila (de material compuesto) cada vez, para crear una capa de la anchura y longitud deseadas. Después se pueden acumular capas adicionales sobre una capa previa para proporcionar el estratificado con un grosor deseado. Las FTLM aplican típicamente material compuesto a una lámina de transferencia plana; la lámina de transferencia y el estratificado se retiran subsiguientemente de la FTLM y se colocan sobre un molde o sobre un mandril. Por el contrario, las CTLTM aplican típicamente material compuesto directamente a la superficie de trabajo de un mandril. Las máquinas FTLM y CTLTM también son conocidas como máquinas de estratificación automatizada de cintas (ATL) y de colocación automatizada de fibras (AFP), refiriéndose normalmente el dispensador como un cabezal de cinta.

La productividad de las máquinas ATL/AFP depende de los parámetros de la máquina, de las características de la estratificación de la parte del material compuesto, y de las características del material. Los parámetros de la máquina, tales como el tiempo de inicio/parada, tiempo de transición del curso, y corte/adición de capas, determina el tiempo total durante el cual el cabezal de la cinta en la ATL/AFP está depositando material sobre el mandril. Las características de estratificación del material compuesto, tales como acumulaciones de capas localizadas y dimensiones de partes, también influyen en la productividad total de las máquinas ATL/AFP. Los factores claves del material que influyen en la productividad de las máquinas ATL/AFP son similares a un material compuesto de matriz de resina termoendurecida cuando se compara con un material compuesto de matriz termoplástica, aunque hay un par de diferencias claves. Para los materiales compuestos de matriz de resina termoendurecida, los factores clave son los niveles de impregnación, la cobertura de la resina de superficie, y la "pegajosidad". La "pegajosidad" es el nivel de adhesión necesario para mantener la posición de la cinta/masa de filamentos en la herramienta o estratificación después de que se ha depositado sobre él. Las resinas termoendurecidas se hacen reaccionar parcialmente y por lo tanto la "pegajosidad" se logra a través de una combinación de difusión molecular entre las dos superficies que se laminan y la quimiosorción entre los restos químicos polares, sin reaccionar. Debido a la naturaleza sin reaccionar de la resina termoendurecida, el procedimiento de ATL/AFP se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente pero en habitaciones de humedad controlada, debido a la sensibilidad a la humedad sobre el nivel de pegajosidad del material.

Los materiales compuestos de matriz termoplástica tienen factores claves similares a los materiales compuestos de matriz termoendurecida para la productividad de las máquinas ATL/AFP, pero puesto que las matrices de polímeros termoplásticos se hacen reaccionar generalmente de forma completa en la cinta, carece de "pegajosidad" en condiciones ambientales. Los termoplásticos que se hacen reaccionar completamente tienen generalmente energías de superficie bajas que hacen improbable la adhesión a temperatura ambiente. Además, las matrices termoplásticas de comportamiento elevado están en su estado "vítreo" a temperatura ambiente, haciendo virtualmente imposible el mecanismo de difusión molecular para la "pegajosidad". De este modo, la "pegajosidad" se logra en materiales compuestos termoplásticos aplicando dinámicamente energía adicional en forma térmica, ultrasónica, óptica (láser), y/o electromagnética (inducción) al estratificado y a la cinta entrante para elevar la temperatura de los materiales por encima de su temperatura de reblandecimiento y/o de fusión a fin de facilitar que se produzca la difusión molecular de las cadenas poliméricas entre las dos superficies. Una vez que las cadenas poliméricas se han difundido a través de la superficie, la energía adicional añadida a los materiales necesita ser eliminada hasta un nivel que evitará la

distorsión del estratificado laminado una vez que se ha retirado la presión de laminación desde el cabezal de ATL/AFP. Este flujo rápido de energía hacia dentro y hacia fuera del estratificado lo hace deseable desde un uso energético y velocidad de depósito para llevar a cabo esta etapa del procedimiento a la temperatura y energía más bajas posibles sin comprometer el comportamiento de temperatura de la parte del material compuesto resultante.

5 La consolidación es típicamente necesaria para eliminar los espacios vacíos que resultan de la incapacidad de la resina para desplazar totalmente el aire del haz de fibras, de la masa de filamentos, o de la mecha discontinua durante los procedimientos que se han usado para impregnar las fibras con la resina. Los hilos de mechas, masas de filamentos, hojas o capas de prepregs impregnados individualmente se consolidan habitualmente mediante calor y presión compactando en un autoclave. La etapa de consolidación ha requerido generalmente la aplicación de presiones muy elevadas y temperaturas elevadas a vacío durante tiempos relativamente prolongados. Además, la etapa del procedimiento de consolidación que usa un autoclave u horno requiere una operación de "embolsado" para proporcionar el estratificado con una membrana sellada sobre la herramienta para permitir que se aplique vacío para eliminar aire, y para proporcionar el diferencial de presión necesario para efectuar la consolidación en el autoclave. Esta etapa del procedimiento reduce además la productividad total de la operación de la parte del material compuesto. De este modo, para un material compuesto termoplástico, sería ventajoso consolidar *in situ* hasta un material compuesto bajo en espacios vacíos, mientras se lamina la cinta al sustrato con la máquina de ATL/AFP. Este procedimiento se denomina típicamente como ATL/AFP *in situ*, y el material usado en ese procedimiento se denomina una cinta de grado *in situ*.

20 En general, los materiales compuestos termoplásticos han tenido un éxito limitado hasta la fecha, debido a una variedad de factores que incluyen temperaturas elevadas de procesamiento (actualmente alrededor de 400°C), presiones elevadas, y tiempos de moldeo prolongados necesarios para producir laminados de buena calidad. La mayoría de los esfuerzos se han enfocado en combinar polímeros de rendimiento elevado con fibras estructurales, lo que solamente ha exacerbado los problemas del procedimiento. Debido a que la duración del tiempo requerido típicamente para consolidar apropiadamente las capas de prepregs determina la velocidad de producción para la parte, sería deseable lograr la mejor consolidación en la cantidad de tiempo más corta. Además, menores presiones o temperaturas de consolidación, y tiempos de consolidación más cortos, darán como resultado un procedimiento de producción más barato, debido a un consumo menor de energía por pieza para el moldeo, y otros beneficios de la fabricación.

25 En consecuencia, los materiales termoplásticos reforzados con fibras y los métodos actualmente disponibles para producir materiales compuestos tenaces y ligeros requieren una mejora adicional. Los materiales termoplásticos que tienen velocidades de procedimiento mejoradas en máquinas de estratificación automatizada y menores temperaturas de procesamiento, y que no tienen ninguna etapa de autoclave o de horno, serían un avance útil en la técnica, y podrían encontrar una aceptación rápida en las industrias aeroespacial y de automoción de buen rendimiento, entre otras.

35 SUMARIO DE LA INVENCION

El descubrimiento detallado aquí proporciona películas de polímeros semicristalinos de menor punto de fusión, que cristalizan más lentamente, que se aplican a una superficie (por ejemplo, vía laminación) de un núcleo que contiene una cinta o masa de filamentos, impregnado con un polímero matriz de mayor punto de fusión, que cristaliza más rápido, y que se puede procesar inicialmente a una temperatura de procedimiento en fundido del polímero de la superficie, pero que al enfriar cristaliza a velocidades intermedias al polímero matriz que cristaliza más rápido. Este descubrimiento es útil, por ejemplo, para desarrollar una cinta termoplástica de grado *in situ* y un towpreg que se puede procesar en una máquina de estratificación automatizada de cinta/colocación automatizada de fibras (ATL/AFP) a velocidades comparables como una cinta a base de material termoendurecido, con la excepción de que no se requiere ninguna etapa posterior de autoclave o de horno tras la estratificación. El modelo de coste de la fabricación de la parte ha mostrado que 30% del coste de la fabricación (recurrente) se puede ahorrar eliminando la etapa de post-procesamiento (autoclave/horno). Además, este descubrimiento también reducirá el capital inicial y la inversión de coste de la instalación para producir materiales compuestos grandes.

50 En consecuencia, la invención descrita con detalle aquí proporciona, en un aspecto, composiciones termoplásticas que tienen una capa de material compuesto central que incluye un sustrato fibroso y al menos un polímero con buen rendimiento, y un polímero de la capa superficial escogido de un polímero amorfo, un polímero semicristalino que cristaliza lentamente, o combinaciones de los mismos, de manera que el polímero de la capa superficial se aplica sobre al menos una superficie de la capa de material compuesto central y forma una mezcla de polímeros con el polímero de buen rendimiento, y en las que la T_m y $T_{proceso}$ del polímero de la capa superficial es al menos 10°C menor que la T_m y $T_{proceso}$ del polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central.

55 En otro aspecto, la invención se refiere a artículos de fabricación hechos de los materiales compuestos termoplásticos según la invención descrita aquí. Tales artículos son útiles, por ejemplo, en las industrias de aviones/aeroespacial, entre otras.

También se proporcionan mediante la presente invención métodos para fabricar las composiciones termoplásticas

descritas con detalle aquí, impregnando y/o revistiendo el sustrato fibroso con al menos un polímero de buen rendimiento, y aplicando un polímero de capa superficial como se describe con detalle aquí sobre al menos una superficie de la capa de material compuesto central, formando de ese modo una mezcla de polímeros entre el polímero de la capa superficial y el polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central.

- 5 También se proporcionan cintas de material compuesto termoplástico de grado *in situ* para uso en una máquina de estratificación automatizada de cintas o de colocación automatizada de fibras.

Estos y otros objetos, características y ventajas de esta invención serán manifiestos a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomados junto con las Figuras y Ejemplos que se acompañan.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1: Una realización de un material compuesto termoplástico según la invención: (A) material compuesto bicapa; (B) material compuesto tricapa. Ya sea polímero termoplástico que cristaliza lentamente, de menor punto de fusión, o polímero amorfo, como polímero superficial **10** que es miscible y/o compatible con un polímero de buen rendimiento que cristaliza rápidamente, de alto punto de fusión, de una matriz central **20**.

- 15 FIG. 2: Curvas de calorímetro de barrido diferencial (DSC) – película CYPEK® PEKK DS-E (A); cinta APC-2 PEEK/IM7 (B); (C) cinta combinada - laminado APC-2 PEEK/IM-7 con película CYPEK® PEKK DS-E (G) muestra una fuerte señal en la primera parte de la curva de DSC que se puede asignar a la capa polimérica CYPEK® PEKK DS-E de 6 micrómetros en la superficie de la cinta. Este polímero tiene un pico de fusión en estado fundido alrededor de 300°C, y esto se puede observar en la primera curva de calor. El polímero
20 CYPEK® PEKK DS-E con una velocidad de enfriamiento de 10°C y superior no tendrá un pico de cristalización al enfriarlo. El laminado APC-2/IM-7 con PEKK (CYPEK® PEKK DS-E) tiene una temperatura de cristalización pico similar a la cinta base APC-2 PEEK/IM-7 a 309°C, sugiriendo de ese modo que la capa superficial de CYPEK® PEKK DS-E no tuvo un efecto adverso sobre la velocidad de cristalización de los materiales laminados; el laminado APC-2/IM-7 con CYPEK® PEKK DS-E (C) muestra una curva que se comporta más como el material APC-2 PEEK/IM-7 de cinta base, sin pico de cristalización frío que pueda
25 ocurrir estando CYPEK® PEKK DS-E en el estado amorfo. Las curvas indican que la cinta base APC-2 PEEK/IM7, que cristaliza mucho más rápido que CYPEK® PEKK DS-E, es nucleante y acelerante de la velocidad de cristalización del polímero de la capa superficial CYPEL® PEKK DS-E.

- 30 FIG. 3: Barrido ultrasónico de estratificación mediante ATP *in situ* – (A) cinta unidireccional APC-2 PEEK/IM7 base; (B) cinta unidireccional tricapa CYPEK® PEKK DS-E//APC-2 PEEK/IM7//CYPEK® PEKK DS-E. El color rojo indica transmisión elevada de la señal, que es indicativo de un material compuesto con pocos espacios vacíos (preferido), mientras que el color azul indica pérdida elevada de señal debido a una elevada porosidad en el laminado.

- 35 FIG. 4: Secciones transversales de microfotografías de composiciones termoplásticas: (A) laminado de control PEKK DS-M AS-4; (B) PEKK DS-M AS-4 con película de PEKK DS-E de 0,25 mm. PEKK DS-E (4B) actúa como un espacio entre capas que aumenta el espacio entre las capas, mientras que el control (4A) tiene casi contacto filamento a filamento entre las capas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE CIERTAS REALIZACIONES DE LA INVENCION

- 40 Como se resume anteriormente, el descubrimiento proporciona composiciones termoplásticas que contienen una única capa rica en resina sobre una o más superficies de una capa de material compuesto central que contiene un sustrato fibroso que está impregnado con uno o más polímeros de buen rendimiento. La capa única rica en resina proporciona humectación mejorada y unión de los materiales compuestos termoplásticos situados *in situ* a una velocidad de estratificación mayor que la que es posible con un material compuesto de prepreg termoplástico típico. Tal capa única rica en resina se puede aplicar a cualquier matriz central que contenga un material fibroso usado
45 típicamente en métodos de fabricación de impregnación de termoplásticos, incluyendo, pero sin limitarse a, cinta o banda unidireccional, masa de filamentos/preg de fibras, o tejido, y materiales no tejidos tales como fieltro o velo. Los materiales compuestos reforzados con fibras se categorizan generalmente como cinta, tela tejida, tela no tejida, papel, y mezclas de los mismos. “Cinta” se refiere generalmente a fibras de refuerzo uniaxiales que se extienden a lo largo de un solo eje del material en tiras. El término “tela” se refiere generalmente a fibras de refuerzo depositadas a lo largo de dos ejes diferentes en el material en tiras. La tela está comercialmente disponible como biaxial, triaxial y cuadriaxial, indicando fibras que se extienden en dos, tres, o cuatro ejes diferentes, respectivamente. Las fibras pueden estar tejidas opcionalmente entre sí, o se pueden fabricar como una tela no tejida. Existe comercialmente un conjunto basto de fibras de refuerzo de material compuesto, tales como, por ejemplo, fibras de carbono, fibras de Kevlar®, fibras de vidrio, fibras de aramida, y mezclas de las mismas. Las hojas metálicas también son conocidas en la técnica, y se pueden incluir en artículos de materiales compuestos. Tales hojas metálicas se intercalan
55 frecuentemente como capas de material dentro de material compuesto estratificado. Los materiales de tiras están comercialmente disponibles en una amplia variedad de anchuras. Una anchura normal para tiras de material

reforzado con fibras es 6 pulgadas. La presente invención contempla y es adaptable a una variedad de anchuras del material en tiras.

Capa de material compuesto central

Sustrato

- 5 El elemento (o base) de la capa de material compuesto central de los materiales compuestos termoplásticos descritos aquí contienen un sustrato fibroso y una resina de polímero termoplástico uniformemente distribuida, de buen rendimiento. En ciertas realizaciones, el sustrato fibroso puede incluir, pero no se limita a, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, y mezclas de las mismas. En una realización, por ejemplo, el sustrato fibroso es fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN).
- 10 En ciertas realizaciones, el sustrato fibroso incluye 50% a 80% en peso del peso total del material compuesto termoplástico. El sustrato fibroso puede ser una banda de cinta unidireccional (Unitape), un fieltro o velo no tejido, una masa de filamentos de fibras, o material tejido que se ha impregnado con al menos un polímero de buen rendimiento vía cualquier método de fabricación/impregnación conocido por los expertos en la técnica. Los métodos de impregnación adecuados son conocidos por aquellos de pericia normal en la técnica, e incluyen, por ejemplo y sin limitación, impregnación en estado fundido caliente, impregnación en suspensión acuosa, revestimiento de polvo, laminación de película mediante extrusión, y combinaciones de los mismos.
- 15

Polímero de buen rendimiento

- 20 Es un objeto de esta invención lograr una cinta y/o bandas de material compuesto termoplástico que tienen menores temperaturas de procesamiento a la vez que todavía mantienen objetivos de comportamiento conocidos para polímeros de buen rendimiento. En consecuencia, la resina termoplástica uniformemente distribuida de la capa de material compuesto central es un polímero de buen rendimiento que tiene una mayor temperatura de fusión y una velocidad de cristalización más rápida que la del polímero de la capa superficial. Como se usa aquí, la expresión "polímero de buen rendimiento" quiere decir cualquier polímero termoplástico que tiene una temperatura de fusión (T_m) mayor o igual a 280°C, y una temperatura de procesamiento (T_{proces}) mayor o igual a 310°C. En ciertas realizaciones, el polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central se escoge de poliariletercetonas (PAEK), mezclas de PAEK, poliimididas, y polisulfuros de fenileno (PPS). Estos polímeros son todos bien conocidos por los expertos en las técnicas termoplásticas, y están fácil y comercialmente disponibles.
- 25

En ciertas realizaciones, la PAEK se escoge de polieteretercetona (PEEK), polieteretercetonaacetona (PEEKK), polietercetonaacetona (PEKK), polietercetona (PEK), y polietercetonaacetonaetercetona (PEKKEK).

- 30 Es bien conocido que el punto de fusión y la velocidad de cristalización de PEKK se pueden cambiar ajustando la relación de tereftaloilo ("T") a isoftaloilo ("I") ("relación T:I"). En la síntesis actual de PEKK, el "T" y el "I" se controlan mediante las cantidades relativas de cloruro de tereftaloilo y cloruro de isoftaloilo para obtener el copolímero de bloques. Sin desear estar atados por la teoría, se cree que el incremento de la cantidad de segmentos "I" pone más "retorceduras" en la cadena principal polimérica, ralentizando de ese modo la velocidad y la energía de activación para una rotación de cadena para lograr la configuración de energía mínima para la formación cristalina. Esto da como resultado una menor temperatura de fusión y una velocidad más lenta de cristalización. A fin de lograr los objetivos de comportamiento de las composiciones termoplásticas según la presente invención, sin embargo, el polímero de buen rendimiento necesita cristalizar dentro del marco de tiempo del procedimiento. De este modo, el polímero de buen rendimiento en la capa de material compuesto central debe cristalizar rápidamente (es decir, menos de alrededor de 7 segundos). Por esta razón, es preferible que en ciertas realizaciones el polímero de buen rendimiento esté presente en un estado semicristalino, con más de 20% de cristalinidad (es decir, que tiene un material compuesto muy cristalino). En consecuencia, cuando el polímero de buen rendimiento se escoge de polietercetonaacetona (PEKK), tiene una relación T:I de 70:30 a 100:0. Por ejemplo, dos de las realizaciones incluyen CYPEK® HT y CYPEK® FC, que tienen relaciones T:I en el intervalo de 70:30 a 100:0. Aunque se pueden usar polímeros de tipo PEKK que tienen relaciones T:I por debajo de 70:30, también se debe usar un agente nucleante para incrementar la velocidad a la que el polímero cristaliza para aproximarse a aquella de los polímeros con relaciones T:I de 70:30-100:0. Un ejemplo de tal agente nucleante es el negro de humo. La mezcla de un polímero con una mayor relación T:I (por ejemplo, 90:10) en el polímero con una relación T:I de 55:45 también puede incrementar la velocidad de cristalización. Otros agentes nucleantes adecuados para uso con la presente invención también son conocidos por aquellos de pericia en las técnicas de materiales compuestos, y también se contemplan para uso con la actual invención.
- 35
- 40
- 45
- 50

Las poliariletercetonas son bien conocidas por los expertos en las técnicas de materiales compuestos, y pueden incluir, pero no se limitan a, APC-2® PEEK, CYPEK®-FC y/o CYPEK®-HT, que están todas comercialmente disponibles de Cytec Engineered Materials/Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ.

- 55 En todavía otras realizaciones, el polímero de buen rendimiento es una mezcla de PAEK que tiene polieterimida, polisulfuro de fenileno y/o polietersulfona mezclados con una o más poliariletercetonas. El polímero de buen

rendimiento también se puede escoger de poliimidas tales como, por ejemplo, Aurum N-TPI® y Avimid K3B®.

El contenido de resina del polímero de buen rendimiento en la capa de material compuesto central oscila de 26% a 90% en peso del total, proporcionando de ese modo la capa de material compuesto central con un módulo de resina por encima de 500 ksi y una tenacidad a la fractura interlaminar por encima de 600 J/m², según se mide mediante G_{1c}. La viscosidad del polímero de buen rendimiento se ajusta de manera que se obtiene un buen secado del filamento. Finalmente, el polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central actúa como parte de una matriz polimérica, y forma una mezcla polimérica con el polímero de la capa superficial cuando ese polímero se aplica a la capa de material compuesto central. Como se usa aquí, la expresión “mezcla polimérica” incluye mezclas poliméricas miscibles y compatibles como son conocidos esos términos y entendidos por los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

Polímero de capa superficial

En consecuencia, el polímero de la capa superficial se aplica sobre una o más superficies de la capa de material compuesto central. Cuando el polímero de la capa superficial está solamente sobre una superficie de la capa de material compuesto central, se forma un material compuesto bicapa. Cuando está sobre dos superficies de la capa de material compuesto central, la estructura de material compuesto resultante se denomina como una tricapa. Debido a que se desea una mezcla compatible y/o miscible entre el polímero de buen rendimiento de la matriz de material compuesto central y el polímero de la capa superficial, el polímero de la capa superficial se escoge de manera que tiene un menor punto de fusión y temperatura de procesamiento que el polímero de buen rendimiento. En ciertas realizaciones, la temperatura de fusión y/o de procesamiento del polímero de la capa superficial es al menos 10° a 20°C (por ejemplo, 10°C, 11°C, 12°C, 13°C, 14°C, 15°C, 16°C, 17°C, 18°C, 19°C, o 20°C) menor que la temperatura de fusión y/o de procesamiento del polímero de buen rendimiento.

La morfología del polímero de la capa superficial puede ser amorfa y/o un polímero semicristalino que cristaliza lentamente (es decir, baja cristalinidad – típicamente menor que 20% de cristalinidad). También se contemplan específicamente mezclas de los polímeros amorfo y semicristalino para uso como el polímero de la capa superficial mediante la presente invención. En ciertas realizaciones, el polímero de la capa superficial se escoge de poliariletercetonas (PAEK), polieterimida (PEI), poliimidas, copolímero de PAEK con PEI y/o polietersulfona (PES) y/o polisulfuro de fenileno (PPS), y mezclas de PAEK con uno o más de PEI, PES, PPS y/o poliimidas.

En una realización particular, por ejemplo, el polímero de la capa superficial incluye PAEK escogida de PEEK o PEKK mezclada con, tal como, pero sin limitarse a, difenilsulfona. Cuando el polímero de la capa superficial incluye PEKK, la relación T:I de la PEKK oscila de 0:100 a 70:30, a fin de mantener la velocidad lenta de cristalización del polímero de la capa superficial. En una realización particular, la relación T:I del polímero de la capa superficial usa CYPEK® DS, que tiene una relación T:I en el intervalo de 0:100 a 70:30. Los polímeros de PEKK adecuados disponibles para uso con la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, aquellos comercialmente disponibles de Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ, tales como CYPEK® DS-E o CYPEK® DS-M.

La capa superficial resultante posee una tenacidad a la fractura por encima de $K_{Ic} \geq 1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. El polímero de la capa superficial se aplica a la capa de material compuesto central a un grosor en el intervalo de 1 a 20 micrómetros por capa. En algunas realizaciones, el grosor de la capa superficial puede estar en el intervalo de 1 a 10 micrómetros por capa; en otras realizaciones, puede oscilar de 4 a 6 micrómetros por capa. En consecuencia, en una configuración de tricapa, el grosor del polímero de la capa superficial puede oscilar de 2 a 40 micrómetros. La composición termoplástica como un todo puede oscilar desde un grosor de 25 a 400 micrómetros.

En ciertas realizaciones, el polímero de la capa superficial puede incluir además un agente multifuncional escogido de un revestimiento metálico y/o micro- y/o nanopartículas. Tales agentes multifuncionales pueden potenciar las características del material compuesto del sustrato, mejorando de ese modo la conductividad eléctrica, la tenacidad, la permeabilidad al oxígeno, la velocidad de cristalización y/o la resistencia a disolventes del material compuesto termoplástico.

El polímero de la capa superficial y/o el polímero de buen rendimiento y/o la matriz central pueden incluir además uno o más aditivos tales como, pero sin limitarse a, modificadores del impacto, agentes de liberación del molde, lubricantes, tixotropos, antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizantes del calor, retardantes de la llama, pigmentos, colorantes, refuerzos no fibrosos y cargas, plaquetas de nanogرافito, para potenciar la velocidad de cristalinidad y mitigar la contracción, nanoarcillas para mejorar la resistencia a disolventes, nanometales (tales como fibrillas de níquel), intercalación de partículas para resistencia a impactos, tejidos de velo CVD en intercalaciones para encendido de luces OML, velos de fibras o de polímeros para mejorar el comportamiento frente a impactos, acabados de superficie para ayudar a la eliminación del aire a medida que se aplica presión por la máquina ATL, y revestimientos de superficie de flujo elevado para acelerar la curación de reptación a través de la región entre capas.

Materiales compuestos

Usando la matriz central y el polímero de la capa superficial descritos anteriormente, se proporciona un material

- compuesto termoplástico con una superficie rica en resina con un contenido total de resina (es decir, contenido de resina de polímero de buen rendimiento + contenido de resina de polímero de la capa superficial) en el intervalo de 30-95% en peso de la resina total, que se logra laminando o revistiendo la superficie de una cinta o prepreg termoplástico de mayor punto de fusión de un contenido bajo de resina con un polímero miscible o compatible de menor punto de fusión que tiene un grosor en el intervalo de 1 a 20 micrómetros. El grosor total de una composición termoplástica según la presente invención oscila de 25 a 400 micrómetros. Cuando el material compuesto termoplástico de la presente invención es una cinta, por ejemplo, los polímeros de menor temperatura de procesamiento están situados en la superficie, donde tiene lugar la dinámica del proceso de laminación de las capas. Esto permite que el revestimiento superficial del polímero de menor temperatura de procesamiento (es decir, el polímero de la capa superficial) se funda, se fusione, y se suavice la superficie a la matriz central/cinta base, logrando de ese modo una cinta o towpreg termoplástico colocable de grado *in situ*. Al tener una capa superficial lisa, plana, la física de la laminación para una cinta, por ejemplo, sería tal que el "contacto íntimo" entre las dos superficies de laminación (es decir, matriz central/base y polímero de la capa superficial) se produciría en unos pocos segundos de iniciar el contacto.
- 15 A título de ejemplo no limitante, CYPEK® DS-E cristaliza muy lentamente, dejando de ese modo la película laminada sobre la superficie de la cinta en un estado amorfo que se podría fundir a una temperatura de 20-30°C por encima de la T_g antes del comienzo de la cristalización. PEKK de grado CYPEK® DS cristaliza en como máximo un orden de magnitud más rápido cuando se mezcla con una poliariletercetona que cristaliza más rápido, tal como PEEK, CYPEK® FC, y CYPEK® HT. De este modo, mientras esta capa superficial puede comenzar en el estado amorfo, eventualmente cristalizará después de múltiples pasadas del cabezal de la cinta *in situ* sobre el área durante el proceso de colocación de la cinta. El resultado neto es que se tienen capas alternas de áreas muy cristalinas con capas interlaminares que son menos cristalinas. Las estructuras de materiales compuestos obtenidas de esta manera tendrán, por ejemplo, una menor temperatura de procesamiento que la cinta base en un mínimo de 10°C, una región entre capas que está parcial o totalmente cristalizada durante la ventana del proceso de un proceso de colocación de material termoplástico *in situ*, la región entre capas que es menor en cristalinidad y por tanto en rigidez que conduciría a una buena resistencia a impactos y una resistencia mejorada a disolventes debido a una menor acumulación de estrés residual en la intercapa, y un procedimiento para obtener la cinta en capas mediante laminación de la película a una cinta con bajo contenido de resina, o revistiendo mediante polvo/disolvente una cinta con bajo contenido de resina.
- 30 Los materiales compuestos termoplásticos de la invención se pueden formar en diversos artículos usando procedimientos de laminación y conformación rápidos, incluyendo, pero sin limitarse a, colocación de cinta/masa de filamentos de material termoplástico *in situ* para pieles de alas y de fuselaje rígidas, moldeo por compresión continuo (CCM) y proceso de conformación por rodillos para una fabricación del endurecedor, prensa de doble cinta para obtener paneles planos consolidados y paneles para suelos de aviones, estructuras cilíndricas de heridas de filamentos *in situ*, y unión y soldadura por fusión de un ensamblaje de material compuesto.

Métodos

- La presente invención también proporciona métodos para fabricar una composición termoplástica que tiene un grosor en el intervalo de 25 a 400 micrómetros y que tiene una temperatura de procesamiento y tiempos de procesamiento mejorados en máquinas ATL y equipo de fabricación impregnando y/o revistiendo un sustrato fibroso con una capa central de material compuesto que incluye un polímero termoplástico de buen rendimiento, y aplicando un polímero de la capa superficial sobre al menos una superficie de la capa de material compuesto central. Como se explica a lo largo de esta memoria descriptiva, el polímero de la capa superficial se escoge de un polímero que cristaliza lentamente, semicristalino, o de un polímero amorfo (o mezclas de los mismos), de manera que el polímero de la capa superficial forma una mezcla miscible y/o compatible con el polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central. La composición termoplástica resultante posee las características como se detallan a lo largo de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones. También se proporcionan etapas similares para proporcionar una cinta de material compuesto termoplástico de grado *in situ*.

- Al fabricar las composiciones termoplásticas de la invención, el polímero de la capa superficial se aplica a la capa de material compuesto central por cualquier medio adecuado conocido en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, revestimiento con polvo o disolvente, laminación de película, laminación de velo no tejido, revestimiento por pulverización de llama/plasma (tal como el Thermal Spray System por Resodyn, Montana), y combinaciones de los mismos, o el polímero de la capa superficial se puede laminar. La cinta o sustrato laminado se puede enfriar entonces. El sustrato fibroso se puede escoger de cualquiera de las fibras como se detalla previamente antes, y el sustrato o cinta se puede laminar sobre una o dos superficies.

55 Otras realizaciones

1. Una composición termoplástica, que comprende:

- a) una capa de material compuesto central que comprende un sustrato fibroso y uno o más polímeros de buen rendimiento; y

b) un polímero de la capa superficial escogido de un polímero amorfo, un polímero semicristalino que cristaliza lentamente, y mezclas de los mismos,

- 5 en la que el polímero de la capa superficial se aplica sobre al menos una superficie de dicha capa de material compuesto central para formar una mezcla de polímeros con el polímero de buen rendimiento de dicha capa de material compuesto central, y en la que la T_m y $T_{proceso}$ del polímero de la capa superficial es al menos 10°C menor que la T_m y $T_{proceso}$ del polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central.
2. Una composición termoplástica según la realización 1, en la que el sustrato fibroso se escoge de fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, y mezclas de las mismas, y comprende de 50 a 80 por ciento en peso del peso de material compuesto total.
- 10 3. Una composición termoplástica según las realizaciones 1 o 2, en la que el sustrato fibroso es fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN).
4. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el sustrato fibroso está en forma de una banda de una sola cinta, fieltro o velo no tejido, masa de filamentos de fibras, o material tejido.
- 15 5. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero de buen rendimiento se escoge de poliariletercetona (PAEK); mezclas de PAEK; poliimidias; y polisulfuros de fenileno (PPS).
- 20 6. Una composición termoplástica según la realización 5, en la que la poliariletercetona se escoge de: polieteretercetona (PEEK), polieteretercetonaacetona (PEEKK), polietercetonaacetona (PEKK) que tiene una relación de tereftaloilo a isoftaloilo de 70:30 a 100:0, polietercetona (PEK), y polietercetonaacetonaetercetona (PEKKEK).
7. Una composición termoplástica según la realización 5, en la que la poliariletercetona se escoge de APC-2® PEEK, Cypek®FC, y Cypek®HT.
- 25 8. Una composición termoplástica según la realización 5, en la que la mezcla de poliariletercetona comprende PEI, PES, PPS y mezclas de los mismos.
9. Una composición termoplástica según la realización 5, en la que la poliimida es Aurum® TPI.
10. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero de la capa superficial se escoge de: polieterimida (PEI); polímero de poliariletercetona mezclado con PEI, PES, PPS, poliimida, y mezclas de los mismos; poliariletercetona; poliimidias; y mezclas de los mismos.
- 30 11. Una composición termoplástica según la realización 10, en la que la mezcla de polímeros de PAEK comprende PEEK o PEKK y difenilsulfona.
12. Una composición termoplástica según la realización 10 u 11, en la que la PAEK es PEKK que tiene una relación de tereftaloilo a isoftaloilo de 0:100 a 70:30.
- 35 13. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones 10 a 12, en la que el polímero de la capa superficial comprende Cypek®DS-E o Cypek®DS-M.
14. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la capa del polímero de la capa superficial es de 1 a 20 micrómetros de grosor.
15. Una composición termoplástica según la realización 14, en la que el polímero de la capa superficial es de 1 a 10 micrómetros de grosor.
- 40 16. Una composición termoplástica según la realización 15, en la que el polímero de la capa superficial es de 4 a 6 micrómetros de grosor.
17. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero de la capa superficial se aplica sobre dos superficies de dicha capa de material compuesto central.
- 45 18. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero de la capa superficial comprende además un agente multifuncional escogido de un revestimiento metálico, micropartículas, y nanopartículas.
19. Una composición termoplástica según la realización 18, en la que el agente multifuncional aumenta las características del material compuesto de dicho sustrato, escogiéndose dichas características del material compuesto de uno o más de conductividad eléctrica, tenacidad, permeabilidad al oxígeno, velocidad de

cristalización, y resistencia a disolventes.

20. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero de buen rendimiento cristaliza a una velocidad más rápida que el polímero de la capa superficial.
- 5 21. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero de buen rendimiento nuclea y acelera la velocidad de cristalización del polímero de la capa superficial.
22. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el contenido de resina del polímero de buen rendimiento es de 26% a 90% en peso del contenido de resina total.
23. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones 1 a 21, en la que el contenido de resina total es de 30% a 95% en peso de la resina total.
- 10 24. Una composición termoplástica según la realización 23, en la que el contenido de resina total es de 32% a 42% en peso de la resina total.
25. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la composición se caracteriza además por que la tenacidad a la fractura del polímero de la capa superficial está por encima de $K_{1c} \geq 1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.
- 15 26. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la composición se caracteriza además por que la tenacidad a la fractura interlaminar de la capa de material compuesto central está por encima de 600 J/m^2 , según se mide mediante G_{1c} .
27. Una composición termoplástica según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el grosor de la composición oscila de 25 a 400 micrómetros.
- 20 28. Un artículo de fabricación que comprende una composición termoplástica según una cualquiera de las realizaciones 1 a 27.
29. Un método para fabricar una composición termoplástica según una cualquiera de las realizaciones 1 a 27, que tiene tiempos de procesamiento y tenacidad mejorados, comprendiendo el método:
- 25 a) impregnar y/o revestir el sustrato fibroso con uno o más polímeros de buen rendimiento, formando de ese modo la capa de material compuesto central; y
- b) aplicar el polímero de la capa superficial sobre al menos una superficie de dicha capa de material compuesto central, formando de ese modo una mezcla de polímeros con el polímero de buen rendimiento de la capa de material compuesto central, y formando la composición termoplástica que tiene tiempos de procesamiento y tenacidad mejorados.
- 30 30. Un método según la realización 29, en el que la composición termoplástica está en forma de una cinta de material compuesto termoplástico de grado *in situ* para uso en una máquina de estratificación automatizada de cintas/colocación automatizada de fibras.
31. Un método según la realización 30, en el que la T_{proceso} de la cinta termoplástica en una máquinas de estratificación automatizada de cintas/colocación automatizada de fibras, es de 290°C a 410°C.
- 35 32. Un método según la realización 30 o 31, en la que el contenido de resina total es de 32% a 42% en peso de la resina total.
33. Un método según cualquiera de las realizaciones 30 a 32, en el que el volumen del espacio vacío de la cinta es $\leq 2\%$.
- 40 34. Un método según cualquiera de las realizaciones 29 a 33, en el que la composición se caracteriza además por que la tenacidad a la fractura del polímero de la capa superficial está por encima de $K_{1c} \geq 1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.
35. Un método según cualquiera de las realizaciones 29 a 34, en el que la composición o cinta termoplástica se caracteriza además por que la tenacidad a la fractura interlaminar de la capa de material compuesto central está por encima de 600 J/m^2 , según se mide mediante G_{1c} .
- 45 36. Un método según cualquiera de las realizaciones 29 a 35, en el que la aplicación del polímero de la capa superficial a la capa de material compuesto central se realiza mediante: i) revestimiento de polvo o disolvente; ii) laminación de película; iii) laminación de velo no tejido; iv) revestimiento por pulverización de llama/plasma; y v) combinaciones de los mismos.

37. Un método según la realización 36, en el que la etapa de aplicación se lleva a cabo mediante laminación de película, y en el que el método comprende además enfriar la composición laminada.

38. Un método según cualquiera de las realizaciones 29 a 37, en el que el polímero de la capa superficial se aplica sobre dos superficies de la capa de material compuesto central.

5 39. Un método según cualquiera de las realizaciones 29 a 38, en el que el sustrato fibroso se escoge de fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, y combinaciones de las mismas.

40. Un método según cualquiera de las realizaciones 29 a 39, en el que el grosor de la composición termoplástica oscila de 25 a 400 micrómetros.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a alguien experto en la técnica a comprender adicionalmente ciertas realizaciones de la presente invención. Estos ejemplos están destinados para fines ilustrativos, y no se deben interpretar como limitantes del alcance de las diversas realizaciones de la presente invención.

Ejemplo 1 – Laminación de película usando cinta termoplástica *in situ* bi- o tricapa

15 Una pequeña prensa se calienta entre 290°C y 410°C. La película Kapton se reviste con un agente de liberación y, con la prensa a la temperatura deseada, se introduce en forma de sándwich una configuración de bi- o tricapa entre dos piezas de la película Kapton revestida con el agente de liberación, formando de ese modo un estratificado. El estratificado se coloca entre las dos placas metálicas de acero inoxidable de 3" X 3" repartidoras de presiones de la prensa junto con un termopar. El apilamiento se inserta en la prensa y se aplica 1.000 lbs. de presión y se mantiene durante un periodo de entre 10 y 30 segundos. Entonces se libera la presión y el plato superior, y el apilamiento se
20 retira para enfriarlo en una prensa en frío (1000 lbs. durante 1 minuto).

Ejemplo 2 – Comparativo

25 Se lleva a cabo una estratificación *in situ* de un material compuesto termoplástico usando Unitape APC-2/IM7 laminada y PEKK laminada tricapa DS-E//APC-2/IM7//PEKK DS-E usando una máquina de estratificación automatizada de cintas termoplástica de Accudyne Systems Inc. (véase la patente US nº 7.404.868). Los laminados de un tamaño 75 mm x 1000 mm y la orientación del estratificado de [0°]20 (estratificado unidireccional de 20 capas) se consolidan/colocan *in situ*. Los parámetros claves del procedimiento son temperatura (temperatura de estratificación para fusionar la cinta al laminado), presión (presión del cabezal para fusionar la cinta al laminado), y velocidad (velocidad para fundir la cinta al laminado). Las condiciones del experimento y los resultados para la ATL *in situ* se reproducen en la tabla a continuación y en las Figuras 3A y 3B.

Panel	Material	Temp.	Presión	Velocidad	SBS Prom.	SBS	Resina	Espacios vacíos
Nº		°C	% Max	ft/min	ksi	Desv. est.	% en peso	% en volumen
1	APC-2	360	75	5	10,1	0,3	31,2	3,08
2	APC-2	360	100	10	10,5	0,4	31,3	3,29
3	APC-2	410	75	10	10,7	0,2	33,1	2,77
4	APC-2	410	100	5	11	0,7	31,2	2,68
5	Tricapa	360	75	5	12	0,2	32	2,14
6	Tricapa	360	100	10	11,8	0	33	2,72
7	Tricapa	410	75	10	11,7	0,3	31,8	1,58
8	Tricapa	410	100	5	12,6	0,4	34,7	1,31

30 Los datos en la tabla anterior muestran consistentemente que la cinta de tricapa para una condición dada, comparada con la APC-2/IM7, tiene un menor contenido de espacios vacíos en el laminado. Esto también se confirma mediante los barridos ultrasónicos en las Figuras 3A y 3B. Los laminados de tricapa también tienen una mayor resistencia al cizallamiento de haz corto (SBS) que la cinta base APC-2/IM7, lo que sugiere además una
35 consolidación mejorada de las capas. Además, el panel de tricapa #5 que tiene una temperatura de estratificación de 360°C tiene un menor contenido de espacios vacíos y un mayor valor de SBS que el panel 4 APC-2/IM7 base que se procesa con una mayor temperatura de estratificación (410°C) y presión (100% frente a 75%) con la misma

velocidad del cabezal. Estas observaciones confirman que la cinta de tricapa produce laminaciones de mejor calidad a menores temperaturas de estratificación a la vez que mantiene un buen comportamiento.

Ejemplo 3 – Ensayo entre capas Cypek® PEKK DS-E

5 Se prepara un laminado que comprende 32 capas de cinta termoplástica APC-PEKK-DS-M/AS-4 unidireccional para consolidación como un artículo de control de ensayo. Se prepara un laminado adicional según la invención como se describe aquí con detalle, e incluye dos (2) láminas de película polimérica de grado Cypek® PEKK DS-E de un grosor nominal de 0,25 mm entre cada capa de cinta termoplástica APC-PEKK-DS-M/AS-4. (Figuras 4 A-B). Cypek® PEKK DS-E tiene la misma cadena principal química de Cypek® PEKK DS-M usada como la matriz de resina en la cinta termoplástica de APC-PEKK DS-M/AS4, pero tiene un peso molecular medio ponderal que es 50% mayor.

10 Ambos paneles se procesan a vacío en un autoclave a una presión de 100 psi de gas N₂ a una temperatura de 391°C durante 20 minutos. Los laminados subsiguientes se someten a barrido ultrasónico (barrido C) para confirmar la calidad de los laminados. Los laminados se someten entonces a sucesos de impacto de 1500 in-lb., y entonces se someten a ensayo mecánico para determinar el comportamiento de Compresión Después del Impacto (CAI) de cada laminado. Se encuentra que el comportamiento de CAI del laminado con la película de PEKK DS-E entre capas

15 (55,1 KSI de media) supera el del control (53,6 KSI de media).

A lo largo de esta solicitud se han citado diversas referencias de patentes y/o de bibliografía científica. Las descripciones de estas publicaciones en sus totalidades se incorporan aquí como referencia como si se escribiesen aquí hasta el grado de que tales descripciones no sean inconsistentes con la invención y para todas las jurisdicciones en las que se permita tal incorporación como referencia. A la vista de la descripción anterior y de los

20 ejemplos, alguien de pericia normal en la técnica será capaz de poner en práctica la invención según se reivindica sin experimentación excesiva.

Aunque la descripción anterior ha mostrado, descrito y señalado las nuevas características fundamentales de las presentes enseñanzas, se entenderá que se pueden hacer por los expertos en la técnica diversas omisiones, sustituciones y cambios en la forma de las composiciones y procedimientos como se ilustran y se describen, sin

25 separarse del alcance de las presentes enseñanzas. En consecuencia, el alcance de las presentes enseñanzas no se debe limitar a la descripción anterior, sino que se debe definir por las reivindicaciones anejas.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B), que comprende:
- 5 a) una capa de material compuesto central (20) que comprende un sustrato fibroso y uno o más polímeros de buen rendimiento que son termoplásticos, y tienen una temperatura de fusión de al menos 280°C, y una temperatura de procesamiento de al menos 310°C, y están presentes en un estado semicristalino con una cristalinidad mayor que 20%; y
- b) un polímero de la capa superficial (10) sobre ambas superficies de la capa de la capa de material compuesto central (20), escogido de un polímero semicristalino que cristaliza lentamente que tiene una cristalinidad menor que 20%, y mezclas de los mencionados polímeros semicristalinos y polímeros amorfos,
- 10 en la que cada polímero de la capa superficial (10) forma una mezcla de polímeros con el polímero de buen rendimiento de dicha capa de material compuesto central (20), y
- en la que el polímero de buen rendimiento tiene una mayor temperatura de fusión, y cristaliza a una velocidad más rápida, que el polímero de la capa superficial (10).
2. La estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según la reivindicación 1, en la que el sustrato fibroso se escoge de fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, y mezclas de las mismas, y comprende de 50% a 80% de la masa total del material compuesto.
3. La estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de buen rendimiento y el polímero de la capa superficial (10) comprenden polietercetona (PEKK) con diferentes velocidades de cristalización, y las velocidades de cristalización se logran ajustando la relación de tereftaloilo ("T") a isoftaloilo ("I") de manera que la relación T:I de la PEKK del polímero de buen rendimiento es de 70:30 a 100:0, y la relación T:I de la PEKK del polímero de la capa superficial es de 0:100 a 70:30.
4. Una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según la reivindicación 1, en la que el polímero de buen rendimiento es una poliarietercetona (PAEK) o una mezcla de PAEK, y la capa superficial es una mezcla de polímeros de PAEK que comprende PEEK o PEKK y difenilsulfona.
5. Una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de la capa superficial (10) es de 1 µm a 20 µm de grosor.
6. Una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de la capa superficial (10) comprende además un agente multifuncional escogido de un revestimiento metálico, micropartículas, y nanopartículas.
7. Una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de resina de polímero de buen rendimiento es de 26% a 90% de la masa de la capa de material compuesto central.
8. Una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de resina de la superficie rica en resina es de 30% a 95% de la masa total de la resina del polímero de buen rendimiento y de la resina del polímero de la capa superficial (10).
9. Un artículo que comprende al menos una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Un método para fabricar una estructura de material compuesto tricapa termoplástica (1B) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que tiene tiempos de procesamiento y tenacidad mejorados, comprendiendo el método:
- a) impregnar y/o revestir un sustrato fibroso con uno o más polímeros de buen rendimiento para formar una capa de material compuesto central (20), dicho polímero de buen rendimiento es termoplástico, y tiene una temperatura de fusión de al menos 280°C, y una temperatura de procesamiento de al menos 310°C, y está presente en un estado semicristalino que tiene una cristalinidad mayor que 20%; y
- b) aplicar un polímero de la capa superficial (10) sobre ambas superficies de la capa de dicha capa de material compuesto central (20), en el que dicho polímero de la capa superficial (10) se escoge de un polímero semicristalino que cristaliza lentamente que tiene una cristalinidad menor que 20%, y mezclas de los mencionados polímeros semicristalinos y un polímero amorfo,
- en el que el polímero de la capa superficial (10) se aplica sobre dicha capa de material compuesto central (20) para formar una mezcla de polímeros con el polímero de buen rendimiento de dicha capa de material compuesto central (20), y el polímero de buen rendimiento tiene una mayor temperatura de fusión, y cristaliza a una velocidad más

rápida, que el polímero de la capa superficial (10).

11. El método según la reivindicación 10, en el que la estructura de material compuesto tricapa termoplástica está en forma de una cinta de material compuesto termoplástica de grado in situ para uso en una máquina de estratificación automatizada de cintas o de colocación automatizada de fibras.

5 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en el que la aplicación del polímero de la capa superficial (10) a la capa de material compuesto central (20) se lleva a cabo mediante: i) revestimiento con polvo o disolvente; ii) laminación de película; iii) laminación de velo no tejido; iv) revestimiento por pulverización de llama/plasma; y v) combinaciones de los mismos.

10 13. El uso de la estructura de material compuesto tricapa termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una máquina de estratificación automatizada de cintas o de colocación automatizada de fibras.

FIG. 1

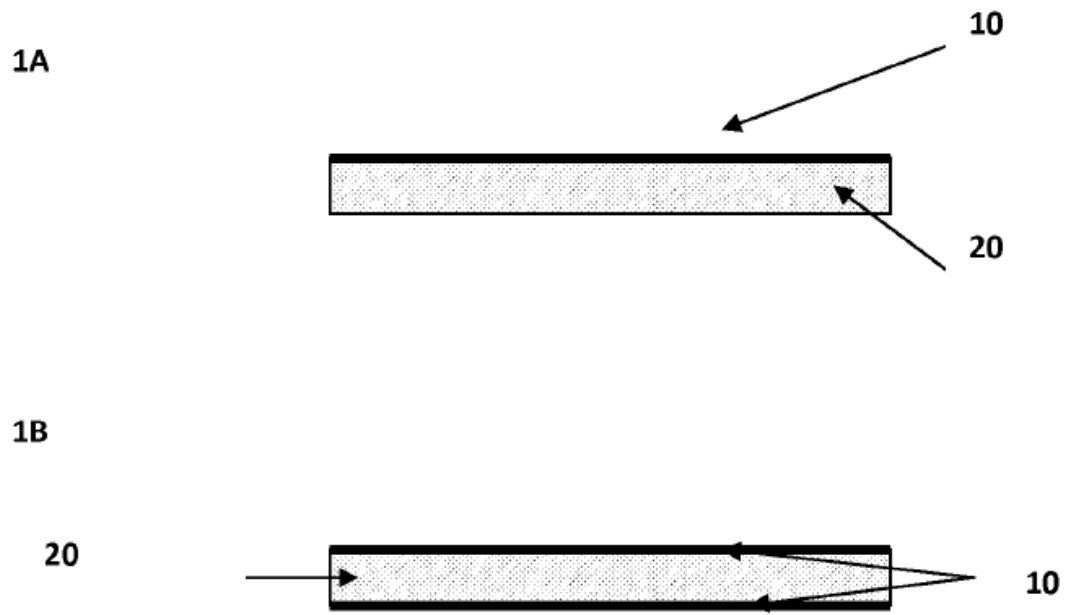


FIG. 2A

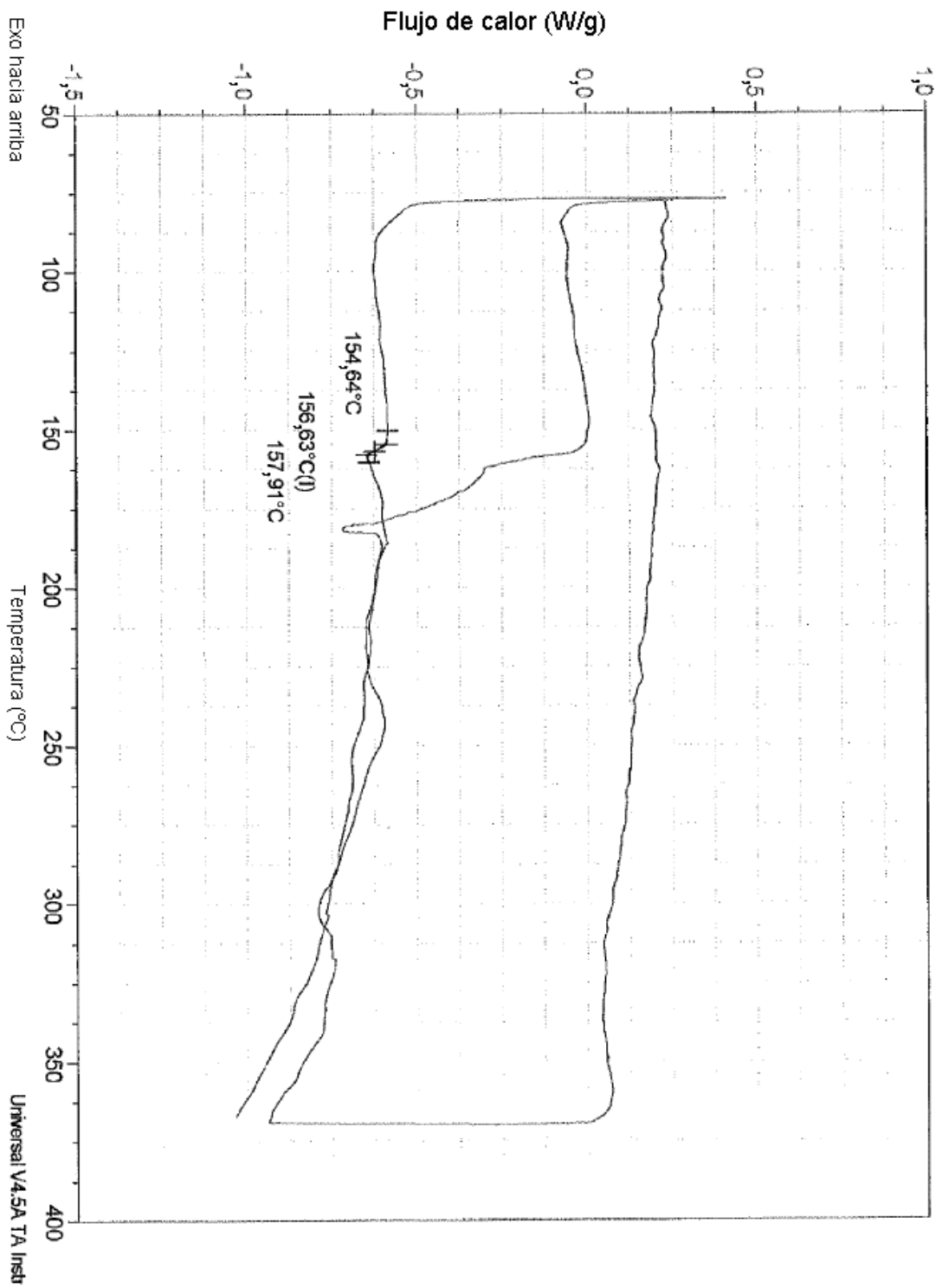


FIG. 2B

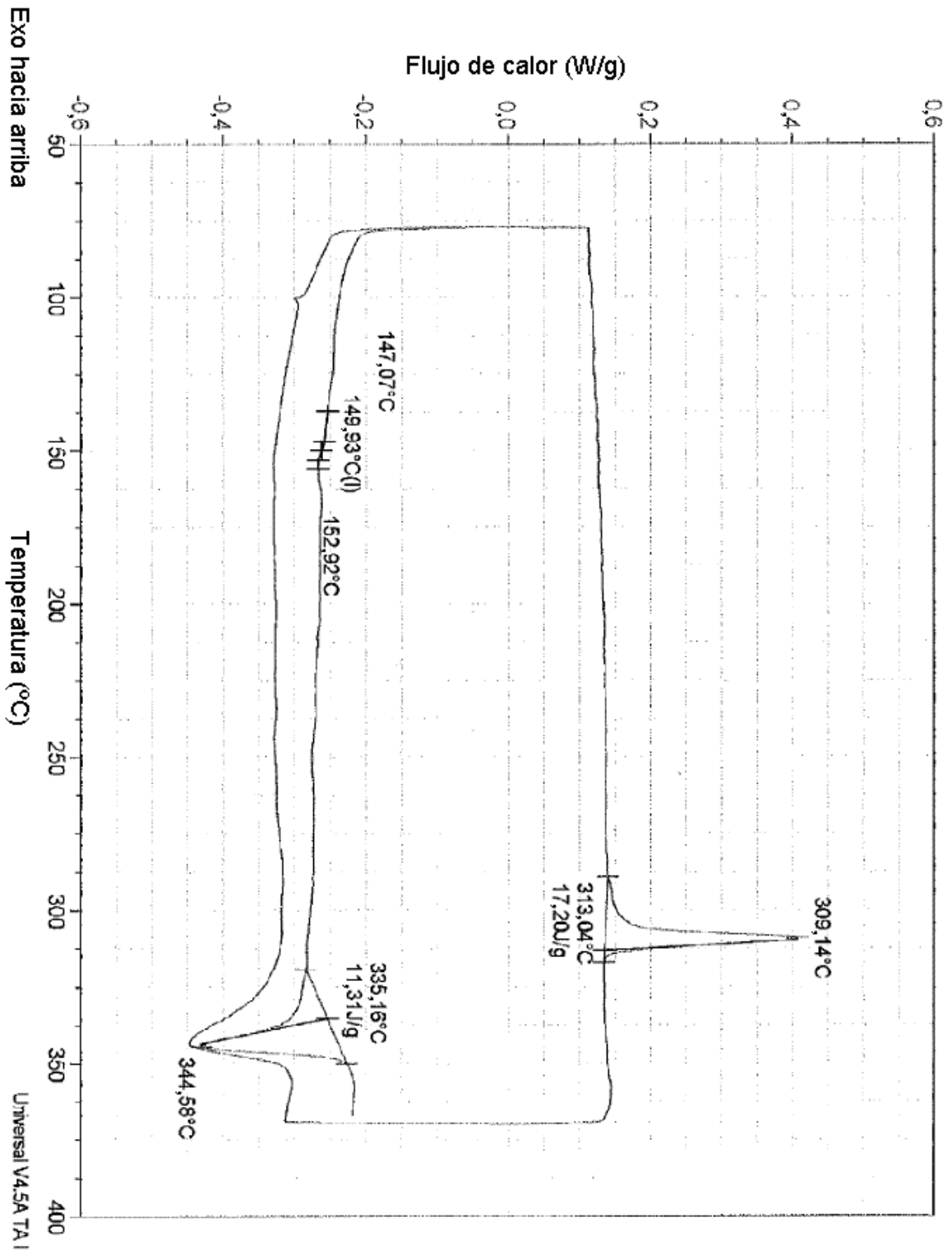


FIG. 2C

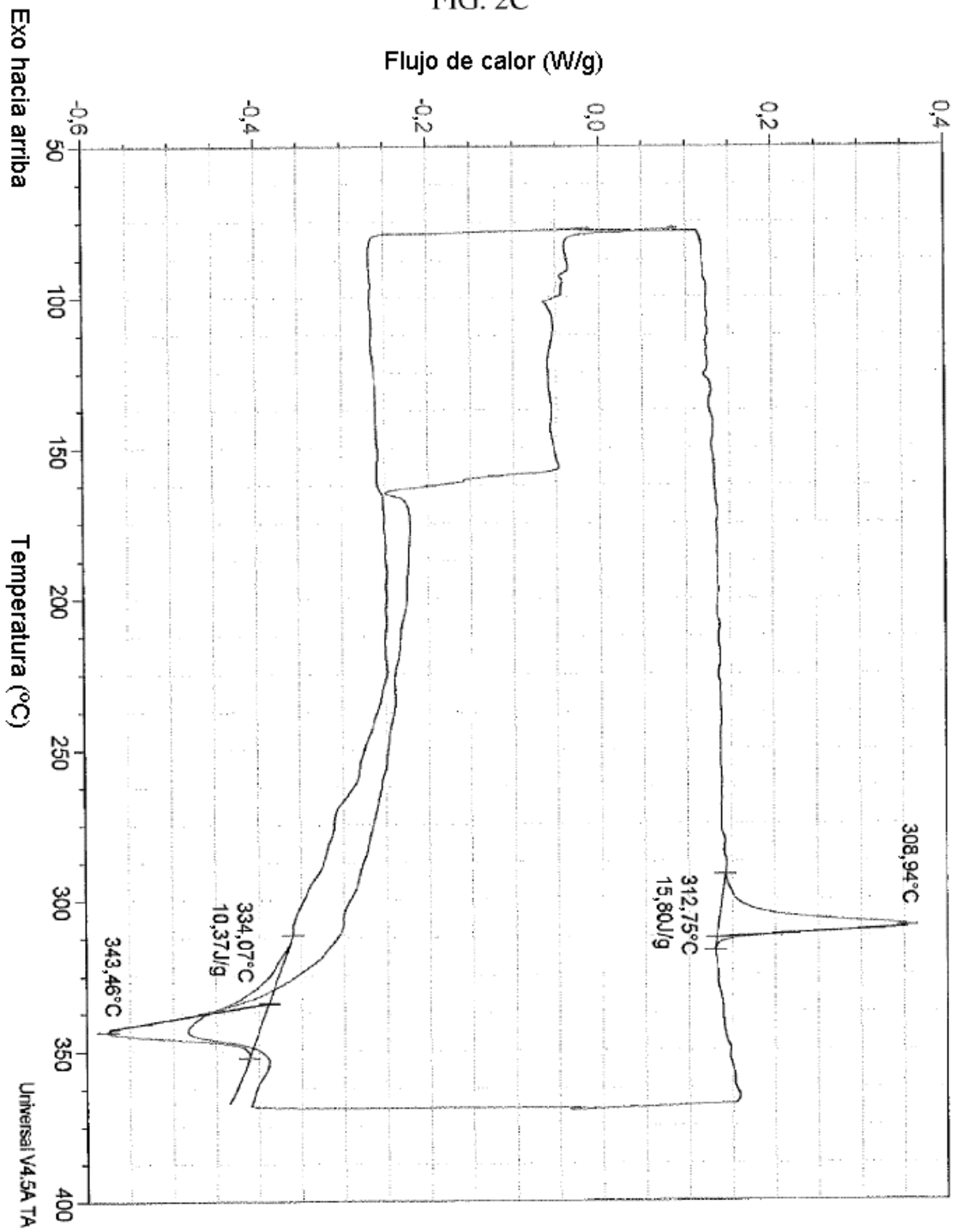
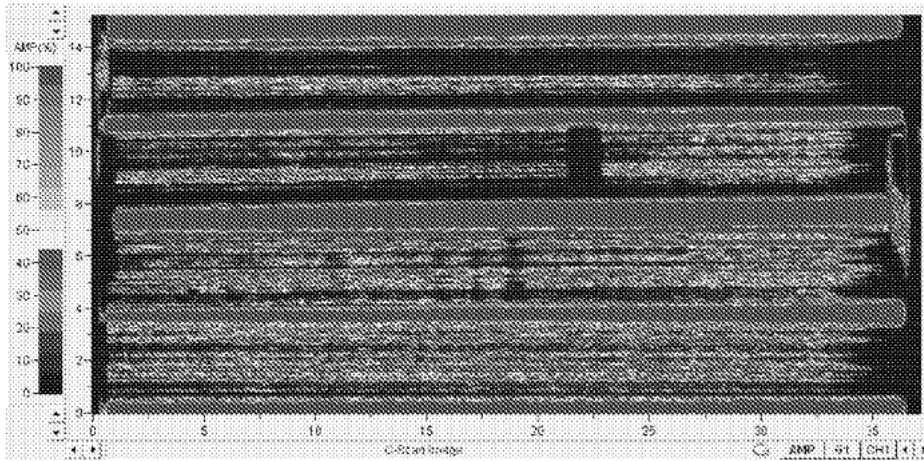


FIG. 3A



Probeta nº

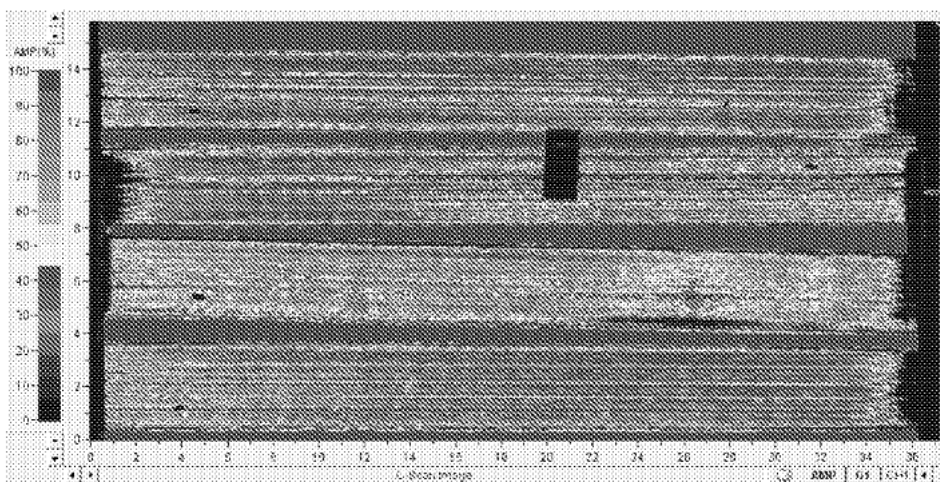
#1

#2

#3

#4

FIG. 3B



Probeta nº

#5

#6

#7

#8

FIG. 4A

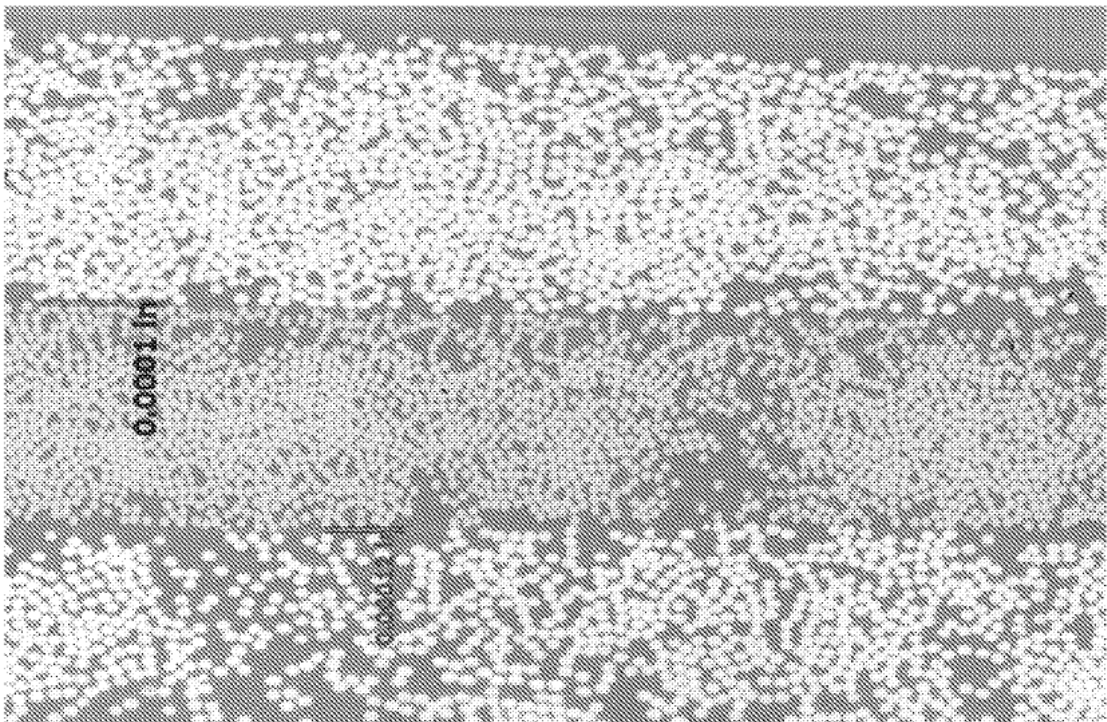


FIG. 4B

