

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 717**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

D06M 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2013 PCT/US2013/057197**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14099050**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2013 E 13760197 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2906631**

54 Título: **Composición aglutinante líquida para aglutinar materiales fibrosos**

30 Prioridad:
20.12.2012 US 201261739748 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2017

73 Titular/es:
**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:
**RESTUCCIA, CARMELO, LUCA;
JACOBS, WILLIAM;
HOBISCH, GERALD y
PONSOLLE, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 640 717 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

Composición aglutinante líquida para aglutinar materiales fibrosos

ANTECEDENTES

5 Se han usado materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras en la construcción de artículos sustentadores de carga, típicamente en las industrias marina, automovilística, aeroespacial y de construcción. Estos materiales compuestos contienen típicamente un refuerzo fibroso tal como a base de fibras de vidrio y fibras de carbono, empotradas en una resina de matriz curada.

10 Los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras se producen adicionalmente a partir de láminas denominadas "prepregs" de fibras impregnadas con resinas que se acumulan, moldean y curan. El contenido de resina en las prepregs es alto, típicamente de 20%-50% en peso. Las propiedades y la calidad de las prepregs se controla en cuanto a tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y similares. Las láminas prepregs se pueden cortar a tamaños menores para su acumulación en la construcción de un artículo establecido.

15 En los últimos años recientes se han utilizado tecnologías de infusión de resinas para fabricar estructuras de conformación compleja, que de otro modo son difíciles de producir usando una tecnología convencional de prepregs. Las tecnologías de infusión de resinas incluyen las denominadas Resin Transfer Molding (RTM = moldeo por transferencia de resinas), Liquid Resin Infusion (LRI = infusión de resinas líquidas), Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM = moldeo por transferencia de resina asistido por vacío), Resin Infusion with Flexible Tooling (RIFT = infusión de resinas con herramientas flexibles), Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI infusión de resinas asistida por vacío), Resin Film Infusion (RFI infusión de películas de resinas), Controlled Atmospheric Pressure Resin Infusion (CAPRI infusión de resinas en atmósfera controlada), VAP (Vacuum Assisted Process = proceso asistido por vacío) and Single Line Injection (SLI =inyección en línea única). La infusión de resinas difiere de una convencional tecnología de prepregs en el hecho de que unas fibras de refuerzo estructural secas se disponen en un molde como una preforma, luego la preforma se inyecta o infunde directamente in situ con la matriz de resina. Después de la infusión de una resina, la preforma infundida con una resina se cura para formar una pieza compuesta endurecida.

20 La preforma consiste típicamente en una pluralidad de capas de materiales fibrosos, tales como fibras unidireccionales o telas tejidas en telar, que se ensamblan por medio de un proceso de acumulación para formar una conformación predeterminada y se mantienen en su sitio por puntadas, grapado o adherencia usando agentes aglutinantes. La fabricación de una preforma requiere con frecuencia el corte (o hendido) de telas o fibras secas para cierto tamaño y/o conformación. Las limitaciones de estos productos fibrosos convencionales se encuentra en la incapacidad para hender y aplicar estos productos con un proceso automático de extensión sin deformar ni deshilar los bordes.

25

30

35 Se han usado agentes aglutinantes en la fabricación de preformas secas para diversas finalidades, tales como proporcionar coherencia de las fibras de refuerzo, para adherir capas de fibras de refuerzo, y proporcionar pegajosidad de tal manera que el material fibroso permanezca en una posición estacionaria durante el proceso de acumulación. Aunque existen unos agentes aglutinantes comercialmente disponibles como agentes aglutinantes soportados por disolventes y agentes aglutinantes en forma de polvo, existen ciertas desventajas asociadas con cada tipo. Como tales, subsiste una necesidad de una composición aglutinante que pueda ser aplicada de una manera ambientalmente agradable, y pueda mejorar la manipulación, el hendido y la conformación de los materiales fibrosos que se usan para la fabricación de preformas secas.

40 El documento de patente de los EE.UU. US 4.448.911 divulga unas composiciones de encolado acuosas para fibras de vidrio que tienen una resina epoxídica emulsionada como agente formador de películas, un aceite mineral emulsionado como lubricante, glicidoxialquil- y/o haloalquilsilanos como agentes de acoplamiento útiles como refuerzo en artículos de resinas epoxídicas.

45 El documento de solicitud de patente internacional WO 99/16720 divulga una composición de encolado basada en poliméricos epoxídicos y poliuretanos para fibras usadas en el refuerzo de materiales compuestos moldeados termoplásticos diseñados.

SUMARIO

50 Se divulga en el presente contexto una composición aglutinante líquida que es apropiada para aglutinar materiales fibrosos que se han de usar en la fabricación de preformas secas. La composición aglutinante líquida es una dispersión acuosa que contiene (a) una o más resinas epoxídicas multifuncionales, (b) por lo menos un polímero termoplástico (c) uno o más agentes tensioactivos seleccionados entre agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos y una combinación de los mismos, y (d) agua, y está esencialmente exenta de disolventes orgánicos. Además, la composición aglutinante se formula para obtener un contenido de materiales sólidos y un nivel de viscosidad que hacen posible la aplicación mediante revestimiento por inmersión o atomización a la

temperatura ambiente (20°C-25°C). Se ha descubierto que la presencia de la composición aglutinante en los materiales fibrosos mejora la manipulación, el hendido y la conformación de los materiales fibrosos. Por lo demás, la composición aglutinante es particularmente idónea para el tratamiento de materiales fibrosos que se han de usar en procesos de extensión automáticos. También se divulga en el presente caso el método de preparar la composición aglutinante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una micrografía que muestra un velo de carbono revestido con un agente aglutinante, preparado de acuerdo con un ejemplo.

DESCRIPCION DETALLADA

El presente invento proporciona una composición aglutinante líquida que se ha de introducir en los materiales fibrosos que constituyen la preforma. La composición aglutinante se puede aplicar de una manera ambientalmente agradable y puede mejorar la manipulación, el hendido y la conformación de los materiales fibrosos que se usan para la fabricación de preformas secas. En el caso de unas preformas que tienen conformaciones complejas, la composición aglutinante en los materiales fibrosos hace posible que la preforma retenga su conformación durante la inyección de la preforma con un resina de matriz líquida. Es deseable que la composición aglutinante no impida la operación de acumulación ni la fabricación de materiales compuestos y en particular, el proceso de inyección de la resina. Por añadidura, la composición aglutinante generalmente no debería afectar al rendimiento mecánico de los materiales compuestos resultantes derivados de dicha preforma ni disminuir considerablemente la temperatura de transición vítrea (T_g) del material compuesto. Con esta finalidad, la composición aglutinante líquida de la presente divulgación se formula de tal manera que ella sea químicamente compatible con la matriz de resina, particularmente una resina basada en epoxi, que se ha de inyectar dentro de la preforma.

La composición aglutinante de la presente divulgación es una dispersión acuosa que contiene (a) una o más resinas epoxídicas multifuncionales, (b) por lo menos un polímero termoplástico, (c) uno o más agentes tensioactivos seleccionados entre agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos y sus combinaciones, (d) agua, y está esencialmente exenta de disolventes orgánicos. Se pueden incluir también en la composición aglutinante unos opcionales aditivos, tales como materiales de relleno orgánicos o inorgánicos y un agente antiespumante.

La composición aglutinante líquida se produce preferiblemente por un procedimiento de emulsificación con alta cizalladura y puede tener las siguientes propiedades: un contenido de materiales sólidos situado dentro del intervalo de 45%-70% basado en el peso total de la composición, y una distribución de tamaños de partículas situada en el intervalo de 50 nm -10000 nm.

Se ha mostrado que la emulsión de agente aglutinante producida a partir del procedimiento de emulsificación es estable durante varias semanas con el contenido de materiales sólidos más arriba citado, y puede rendir una emulsión estable de más bajo contenido de materiales sólidos, p.ej. de 0,1%-10%, después de una dilución con agua desionizada. Como tal, la emulsión de agente aglutinante puede ser aplicada a materiales fibrosos usados en la fabricación de una preforma cuando la emulsión ha sido diluida lo suficiente para conseguir un bajo contenido de materiales sólidos que es apropiado para la fabricación de la preforma.

Generalmente, la cantidad y el tipo de las resinas epoxídicas multifuncionales es la cantidad suficiente para conseguir un nivel de viscosidad que es compatible para una emulsificación con alta cizalladura y para producir un material fibroso tratado con un agente aglutinante que no se pegará a la temperatura ambiente, y que tenga unos niveles de pegajosidad suficientes a unas temperaturas situadas por encima de 70°C. La naturaleza termoplástica, el peso molecular medio numérico, el contenido, el tipo y el contenido de grupos de extremo de cadena o de grupos colgantes son suficientes para fortalecer a la composición aglutinante sin romper el equilibrio iónico de la emulsión y se seleccionan para mantener el deseado nivel de viscosidad. La cantidad de agente(s) tensioactivo(s) es la cantidad suficiente para emulsificar la mezcla de un epóxido y un material termoplástico y para estabilizar la emulsión de agente aglutinante.

En una forma de realización, las cantidades relativas de los componentes en la composición aglutinante, expresadas en porcentajes ponderales basados en el peso total de la composición, son las siguientes:

- 0,1-70% de una o más resina(s) epoxídica(s) multifuncional(es)
- 0,01-30% de uno o más polímero(s) termoplástico(s)
- 0,01-15% de uno o más agente(s) tensioactivo(s)
- 0,001-10% de aditivo(s) opcional(es)
- agua que constituye el radical,

en donde los aditivos opcionales incluyen un agente antiespumante, tal como un polisiloxano, un fluorocarbono, aceites minerales, un agente antiespumante basado en acetileno, pero se pueden utilizar también otros compuestos que pueden disminuir la tensión superficial y/o descomponer la espuma por otros medios.

5 Para preparar la composición aglutinante el(los) polímero(s) termoplásticos(s) y la(s) resina(s) epoxídica(s) multifuncional(es) típicamente se mezclan conjuntamente en primer lugar, opcionalmente con calentamiento para dispersar y/o disolver el(los) polímero(s) termoplásticos(s) dentro de la(s) resina(s) epoxídica(s). El(los) agente(s) tensioactivo(s) y opcionalmente los aditivos se añaden y dispersan completamente en la mezcla preparada de resinas para formar una mezcla de resinas. Seguidamente, la mezcla de resinas se vierte dentro de un dispositivo mezclador, p.ej. un mezclador de alta cizalladura equipado con un recipiente abierto conectado a un sistema de calentamiento recirculante. La mezcladura se lleva a cabo luego a una temperatura relativamente elevada mientras que se añade agua gradualmente para emulsificar la mezcla de resinas. Alternativamente, las resinas se añaden (con o sin un agente tensioactivo) a la fase acuosa (que con frecuencia contiene el agente tensioactivo) en las condiciones de cizalladura. Esto se denomina el método directo de hacer una emulsión. Los aditivos se pueden añadir también a la composición aglutinante durante o después de las etapas de emulsificación o de dilución, antes de la aplicación al sustrato fibroso.

10 En una forma de realización, la temperatura dentro del mezclador de alta cizalladura durante la emulsificación es de 90°C-110°C. La temperatura debería ser suficiente para asegurar que la composición aglutinante sea apta para ser agitada uniformemente mediante cizalladura de manera tal que se permite que se incorpore agua, pero no tan alta que provoque que el agua se separe hirviendo rápidamente a la presión establecida en el reactor. Tampoco la temperatura debería ser tan alta que los componentes de la composición se sometan a indeseadas reacciones secundarias, tales como hidrólisis o avance. La velocidad de cizalladura del mezclador se ajusta inicialmente a un valor bajo, luego en el punto de inversión (cuando la mezcla de "sólido en líquido" se convierte en una fase más homogénea), se aplica una más alta velocidad de cizalladura para reducir el tamaño de las partículas y asegurar una homogeneización óptima y una estabilidad de la emulsión. Se añade suficiente cantidad de agua al mezclador durante la emulsificación para conseguir el deseado contenido de materiales sólidos la deseada viscosidad. Unos aditivos adicionales tales como agentes antiespumantes se pueden añadir a la composición aglutinante antes de la aplicación al producto fibroso.

La composición aglutinante líquida de la presente divulgación proporciona varias ventajas que incluyen:

- (i) Dispersabilidad en agua, por lo tanto, la composición es agradable ambientalmente;
- 30 (ii) capacidad para revestir homogéneamente estopas fibrosas en telas, aumentando de esta manera la integridad de las estopas fibrosas;
- (iii) idoneidad para los procedimientos de fabricación de materiales textiles existentes;
- (iv) proporcionar adecuados niveles de adherencia/compatibilidad a una matriz de resina basada en epoxi convencional que ha sido usada para la infusión de la resina,
- 35 (v) capacidad de reducir al mínimo/eliminar la variabilidad en la aptitud para la adhesión normalmente observada en materiales textiles revestidos con polvos;
- (vi) impacto limitado o ninguno sobre el rendimiento termo-mecánico de la pieza de material compuesto producida a partir de una preforma fibrosa que ha sido tratada con el agente aglutinante líquido.

40 Además, la composición aglutinante líquida de la presente divulgación proporciona varias ventajas con respecto a los convencionales agentes aglutinantes en forma de polvo. Un agente aglutinante en forma sólida no solamente requiere un costoso equipo de trituración y tamizado para producir los necesarios polvos uniformes finos, sino que también requiere un costoso equipo de revestimiento con polvos con el fin de aplicarlos de una manera efectiva sobre los materiales fibrosos o las telas. Además, la aplicación de un polvo proporciona una aplicación no uniforme y manchada a los materiales fibrosos o a las telas que no puede conferir las propiedades de adhesión óptimas deseadas para la acumulación. Los polvos tienden también a ser despegados con facilidad desde el sustrato fibroso cuando se someten a fricción durante la manipulación y la extensión, especialmente en procesos automáticos, dando como resultado una variación adicional y unos defectos debidos a la falta de pegajosidad en lugares específicos. En contraste con ello, las composiciones aglutinantes líquidas emulsionadas, acuosas, de la presente divulgación proporciona la capacidad de incorporar componentes sólidos, tales como materiales termoplásticos sólidos con un alto valor de la T_g dentro de la composición acuosa exenta de disolventes orgánicos, de baja viscosidad. Dicha composición acuosa exenta de disolventes, de baja viscosidad, puede seguidamente ser aplicada homogéneamente con facilidad por convencionales procesos de inmersión, revestimiento con rodillos o de atomización, proporcionando de esta manera beneficios adicionales, que incluyen facilidad de tratamiento, automatización aumentada y ahorros de costos.

55 Resinas epoxídicas multifuncionales

La(s) una o más resina(s) epoxídica(s) multifuncional(es) en la composición aglutinante son los poliepóxidos que contienen un promedio de dos o más grupos epoxi (anillos de oxirano) por molécula siendo los grupos epoxi los grupos terminales. Una resina epoxídica di-funcional es una resina epoxídica que contiene un promedio de dos

grupos epoxi por molécula, una resina epoxídica tri-funcional es una resina epoxídica que contiene un promedio de tres grupos epoxi por molécula, y una resina epoxídica tetra-funcional contiene un promedio de cuatro grupos epoxi por molécula. En una forma preferida de realización, la resina epoxídica multifuncional tiene un peso equivalente de epoxi, en inglés epoxy equivalent weight (con el acrónimo EEW) promedio en el intervalo de 90-240 g/eq. Un peso equivalente de epoxi es el peso molecular de la molécula epoxídica dividido por el número de grupos epoxi en la molécula. Así, por ejemplo, una resina epoxídica di-funcional que tiene un peso molecular de 400 tendría un peso equivalente de epoxi de 200. En una forma de realización, la composición aglutinante contiene una pluralidad de resinas epoxídicas multifuncionales, incluyendo una o más resinas epoxídicas trifuncionales.

En general, las resinas epoxídicas multifuncionales que son apropiadas para la composición epoxídica pueden ser poliepóxidos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de apropiados poliepóxidos incluyen poli(éteres glicidílicos) que se preparan por reacción de epíclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en la presencia de un álcali. Apropiados polifenoles son, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bisfenol S, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, fluoreno 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bisfenol Z (4,4'-ciclohexilidenebisfenol), y 1,5-hidroxinaftaleno. Son apropiados también los poli(éteres glicidílicos) de polialcoholes, aminofenoles o diaminas aromáticas.

Otros tipos de poliepóxidos que se pueden usar son resinas de poli(ésteres glicidílicos) que se preparan haciendo reaccionar una epíclorhidrina con un ácido policarboxílico aromático o alifático. Otro tipo de resina poliepoxídica es una glicidil amina que se prepara haciendo reaccionar una poliamina con una epíclorhidrina. Otras apropiadas resinas epoxídicas multifuncionales incluyen resinas de novolaca epoxídicas multifuncionales con dos o más grupos epoxi. Las resinas de novolaca epoxídicas que son útiles incluyen novolacas de epoxi cresol y novolacas de epoxi fenol. Unas adicionales resinas epoxídicas multifuncionales apropiadas incluyen un compuesto epoxídico multifuncional alifático tales como un compuesto epoxídico del tipo de poliglicidil éter, y un sorbitol glicidil éter.

Ejemplos de resinas epoxídicas di-funcionales incluyen diglicidil éteres de bisfenol A tales como Epon™ 828 de Momentive, DER® 331, DER® 661, suministrados por Dow Chemical Co., Tactix® 123 de Huntsman Advanced Materials, diglicidil éteres de bisfenol F epoxi tales como PY306 disponible de Huntsman Advanced Materials y 1,2-ftalato de diglicidilo (e.g. GLY CEL A-100);

Ejemplos de resinas epoxídicas tri-funcionales incluyen triglicidil éteres de aminofenol, p.ej. Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610, todos ellos disponibles de Huntsman Advanced Materials, un compuesto epoxídico basado en tris-(p-hidroxifenil) etano tal como Epalloy® 9000 de Emerald Performance Materials o Epon 1031 de Momentive.

Ejemplos de epoxi novolacas incluyen DEN 354, 431, 438 y 439 de Dow Chemical Co., novolacas fenólicas modificadas con resorcinol tales como Erisys RN3650 de Emerald Performance Materials, novolacas fenólicas basadas en di-ciclopentadieno tales como Tactix 556 y 756 de Huntsman Advanced Materials y 1050, SU-3 y SU-8 de Momentive. Ejemplos de resinas epoxídicas tetra-funcionales incluyen Tetrad-X de Mitsubishi gas Company, Erisys® GA-240 de Emerald materials y Araldite® MY721 de Huntsman Advanced Materials. Otros compuestos precursores de resinas epoxídicas incluyen compuestos cicloalifáticos tales como 3,4-epoxiciclohexano carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilo (p.ej. CY 179 de Huntsman).

Polímero termoplástico

En una forma preferida de realización, el polímero termoplástico en la composición aglutinante es un polímero que es sustancialmente insoluble en un sistema de resina termoendurecible curable a la temperatura ambiente (es decir 20°C-25°C) o en unas condiciones que no son suficientes para un curado completo de la resina termoendurecible sino que es capaz de someterse por lo menos a una transición de fases a una fase fluida durante el ciclo de curado de la resina termoendurecible. En otras palabras, el polímero termoplástico es un material que no tiene solubilidad (o tiene una solubilidad despreciable) en la resina termoendurecible a la temperatura ambiente o en unas condiciones que no son suficientes para un curado completo de la resina termoendurecible, mientras que su solubilidad es sustancial (es decir que se disuelve más de un 50%) o total (es decir se disuelve completamente) durante el ciclo de curado de la resina termoendurecible el "sistema de resina termoendurecible" se requiere a las resinas epoxídicas multifuncionales en la composición aglutinante o en la resina de matriz líquida que se ha de inyectar o introducir en la preforma después de la fabricación de la preforma. La resina de matriz para inyección en la preforma contiene una o más resinas termoendurecibles como el componente principal y cantidades minoritarias de unos aditivos tales como agentes de curado, catalizadores, agentes de control de la reología, agentes conferidores de pegajosidad, materiales de carga inorgánicos u orgánicos agentes reforzadores elastoméricos, partículas endurecedoras, agentes estabilizadores, agentes inhibidores, pigmentos/colorantes, agentes retardadores de la llama, diluyentes reactivos, y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la especialidad con el fin de modificar las propiedades del sistema de resina antes o después del curado. Las resinas termoendurecibles para infusión de resinas incluyen resinas epoxídicas, bismaleimida, resinas de ésteres vinílicos, resinas de ésteres cianatos, resinas epoxídicas modificadas con isocianato, resinas fenólicas, benzoxazina, resinas condensadas de formaldehído (tal como con urea, melamina

o fenol), poliésteres, polímeros acrílicos y sus combinaciones. En una forma de realización, el polímero termoplástico en la composición aglutinante es soluble en una matriz basada en epoxi después de haber curado la resina de matriz.

5 Tal como se usa en el presente contexto, el término "curado" se refiere al endurecimiento de una resina de matriz por reticulación de cadenas poliméricas, llevada a cabo mediante aditivos químicos, radiación ultravioleta, radiación de microondas, haces de electrones, radiación gamma u otra apropiada radiación térmica o no térmica.

La propiedad de solubilidad del polímero termoplástico en un sistema de resina termoendurecible curable, como se divulga en este contexto, se puede determinar por diversas metodologías conocidas que incluyen microscopia óptica, espectroscopia y similares.

10 Para que un material sea soluble en otro material, la diferencia entre sus parámetros de solubilidad ($\Delta\delta$) deberá ser lo más pequeña que sea posible. El parámetro de solubilidad para un polímero se puede determinar mediante un cálculo basado en el método de contribución de grupos descrito por Van Krevelen (véase D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3ª edición revisada, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1990, Capítulo 7, páginas 189-224).

15 El parámetro de solubilidad de un polímero se puede determinar también usando los parámetros de solubilidad de Hansen en inglés Hansen Solubility Parameters (HSP) como una manera de predecir si un material se disolverá en otro para formar una solución. Los parámetros de Hansen están basados en la idea de que "similar disuelve a similar" en donde una molécula es definida como "similar" a otra si se une consigo mismo de una manera similar.

20 Ejemplos de polímeros termoplásticos solubles en resinas incluyen pero no se limitan a miembros del conjunto que se compone de derivados de celulosa, poliésteres, poliamidas, poliimidias, policarbonatos, poliuretanos poli(metacrilato de metilo), poliestirenos, poli(éster-amidas), poli(amida-imidas), poli(éter-imidas), poli(aramidas), poliarilatos, poli(acrilatos), poli(éster)carbonatos, poli(metacrilato de metilo/acrilato de butilo), poli(aril-éteres), poli(aril-sulfonas); poli(aril-éter-cetonas) (PAEK); incluyendo poli(éter-cetona-cetonas) (PEKK); y poli(éter-éter-cetonas) (PEEK); sus combinaciones y copolímeros.

25 En el presente invento, el polímero termoplástico es una poli(aril-sulfona) que se compone de unidades repetidas enlazadas por éteres y opcionalmente repetidas enlazadas con tioéteres, seleccionándose las unidades entre:

-**(Ph-A-Ph)**-

y opcionalmente

-**(Ph)_a**-

30 en donde **A** es CO o SO₂, **Ph** es fenileno, **n** es = de 1 a 2 y puede ser fraccionario, **a** = de 1 a 4 y puede ser fraccionario, con la condición de que cuando **a** excede de 1, los fenilenos están enlazados linealmente a través de un único enlace químico o de un grupo divalente distinto de -CO- o -SO₂-, o están condensados conjuntamente de manera directa o a través de un radical cíclico seleccionado entre el conjunto que se compone de un grupo alquilo ácido, un compuesto (hetero) aromático, una cetona cíclica, una amida cíclica, una amida, una imina cíclica y sus combinaciones.

35 Por lo demás, la poli(aril-sulfona) puede tener grupos colgantes y/o extremos reactivos. El grupo colgante y/o extremo reactivo es un grupo reactivo con grupos epóxido o con un agente de curado. Ejemplos de grupos reactivos son los que proporcionan hidrógeno activo, tal como OH, NH₂, NHR' o -SH, en donde R' es un grupo hidrocarbilo que contiene hasta 8 átomos de carbono o unos grupos que proporcionan una actividad reticulante tal como epoxi, (met)acrilato, (iso)cianato, éster isocianato, acetileno o etileno tal como en un compuesto vinílico o alílico, maleimida, anhídrido y oxazolona.

40 En una forma de realización, la poli(aril-sulfona) contiene unidades repetidas de -(PhSO₂Ph)- en las que la unidad -(PhSO₂Ph)- está presente en la poli(aril-sulfona) en una proporción tal que en promedio por lo menos dos de dichas unidades -(PhSO₂Ph)_n- están en secuencia en cada cadena polimérica presente, y también contienen grupos colgantes o extremos reactivos como se ha debatido más arriba.

En una forma de realización, la poli(aril-sulfona) es un polímero que contiene las siguientes unidades:

X-PhSO₂Ph-X-PhSO₂Ph ("PES") (I) y

50 X-(Ph)_a-X-PhSO₂Ph ("PEES") (II)

en donde **X** es O o S y puede diferir de una unidad a otra y **a** es 1-4. En algunas formas de realización, la relación molar de I a II está entre aproximadamente 10:90 y 80:20, entre aproximadamente 10:90 y 55:45, entre aproximadamente 25:75 y 50:50, entre aproximadamente 20:80 y 70:30, entre aproximadamente 30:70 y 70:30, o

entre aproximadamente 35:65 y 65:35. En otra forma de realización el copolímero de PES:PEES tiene grupos extremos de amina reactivos.

- 5 El peso molecular medio numérico del polímero de poli(aril-sulfona) debatido anteriormente está situado preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 30.000, especialmente en el intervalo de 3.000 a 15.000, o de 3.000 a 13.000. En ciertas formas de realización, el polímero de poli(aril-sulfona) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor que 150°C tal como se mide por calorimetría de barrido diferencial, del inglés Differential scanning calorimetry (DSC). La T_g particular es dependiente del peso molecular del polímero.

Agentes tensioactivos

- 10 El(los) agente(s) tensioactivo(s) para la composición aglutinante se pueden seleccionar entre agentes tensioactivos no iónicos y agentes tensioactivos aniónicos o una combinación de ambos tipos.

Unos agentes tensioactivos no iónicos apropiados son copolímeros de bloques o de bloques injertados que comprenden bloques hidrófilos e hidrófobos. El agente tensioactivo no iónico puede tener un radical de cadena principal, bloques hidrófobos y bloques hidrófilos que pueden ser parte de la cadena principal o que sobresalen sustancialmente o en su totalidad desde el radical de cadena principal para formar injertos, o una mezcla de los dos.

- 15 Unos apropiados bloques hidrófilos se derivan típicamente de precursores de bloques hidrófilos polivalentes. Apropiadamente los bloques hidrófilos se derivan de moléculas precursoras de bloques hidrófilos que son polioles o poliaminas. Unos preferidos polímeros hidrófilos son poli(óxidos de etileno). Alternativamente, se puede usar un poli(óxido de etileno-propileno) o un poli(óxido de etileno-butileno) con la condición de que ellos alcancen los deseados criterios de solubilidad.

- 20 El agente tensioactivo no iónico está caracterizado por que el contenido de óxido de etileno está en el intervalo de 20%-99% en peso y por tener un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 g/mol -100.000 g/mol.

El agente tensioactivo aniónico está caracterizado por la siguiente fórmula:



- 25 en donde **R** es una cadena de alquilo, o de arilo o de aril-alquilo o de alquileno que tiene 4-50 átomos de carbono (de C_4 a C_{50}); y **A** es una sal de litio, sodio, potasio, amonio, amonio cuaternario o amina de un grupo de ácido carboxílico, o sulfónico, o fosfórico.

- 30 Ejemplos más específicos de agentes tensioactivos aniónicos incluyen, pero no se limitan a: un alquilaril sulfonato, una sal de dioctilsulfosuccinato de sodio; un laurilsulfonato; sales de ácidos grasos, un alcohol graso tal como un etoxilato fosfato y la categoría de alquilsulfonatos secundarios, del inglés Secondary Alkyl Sulfonates (SAS) – estos agentes tensioactivos contienen un grupo sulfonato secundario y muestran bajas propiedades de espumación.

Aditivos opcionales

- 35 La composición aglutinante puede incluir además agentes reticulantes adicionales tales como aminoplastos, compuestos fenólicos, azlactonas, aziridinas, isocianatos bloqueados y aditivos opcionales tales como agentes antiespumantes, fungicidas agentes de control de la reología, agentes conferidores de pegajosidad, micro o nano materiales de carga inorgánicos u orgánicos, agentes reforzadores elastoméricos o termoplásticos, partículas reforzadoras, agentes estabilizadores, agentes inhibidores, pigmentos/colorantes, agentes retardadores de la llama, diluyentes reactivos, y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la especialidad para modificar las propiedades del agente aglutinante, antes y durante la emulsificación, la aplicación al, substrato fibroso, la infusión y el curado de la resina de matriz. Apropiados agentes antiespumantes incluyen, pero no se limitan a, acetileno dioles, siliconas y aceites minerales. Ejemplos de nano materiales de carga incluyen pero no se limitan a los componentes a los que se hace referencia en la especialidad como nanosílice, silsesquioxano oligomérico poli poliédrico del inglés poly polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), nanotubos de carbono del inglés carbon nanotubes (CNTs) nanotubos de nitruro de boro, nanopartículas de carbono, nanofibras de carbono, nanofibras de nitruro de boro, nano-cuerdas de carbono, nano-cuerdas de nitruro de boro, nano-cintas de carbono, nano-cintas de nitruro de boro, nano fibrillas de carbono, nano-fibrillas de nitruro de boro, nano-agujas de carbono, nano-fibrillas de nitruro de boro, nano-láminas de carbono, nano-barras de carbono, nano-barras de nitruro de boro, nano-conos de carbono, nano-conos de nitruro de boro, nano-rollos de carbono, nano-rollos de nitruro de boro, nano-ohmios de carbono, nano-ohmios de nitruro de boro, nano-plaquetas de grafito o nano-puntos de grafito, grafenos, fibras de carbono cortadas/cortas, negro de carbono o una combinación de los mismos con o sin un revestimiento metálico parcial o total u otros materiales de fullereno y sus combinaciones.

Los aditivos opcionales, si están presentes, constituyen menos que 15%, basado en el peso total de la composición.

Materiales fibrosos y fabricación de preformas

Se contempla en el presente caso un material fibroso que contiene de 1% a 190% en peso de la composición aglutinante distribuida en él o revestida sobre él.

5 En la fabricación de una preforma, unas capas de fibras o estratos de telas se acumulan en estado seco en una disposición de apilamiento. El corte o hendido de las capas fibrosas a ciertos tamaños es algunas veces necesario antes de la operación de acumulación. Después de esto, el material acumulado se infunde con la resina de matriz en un proceso de infusión de líquidos tal como el RTM, y la preforma infundida se cura para formar una pieza de material compuesto endurecido.

10 La composición aglutinante líquida que aquí se divulga se puede distribuir tal como se desee a lo largo de los materiales fibrosos o se puede suministrar como un revestimiento superficial o bien o durante la acumulación de la preforma. Un revestimiento superficial se puede aplicar sobre una o ambas caras de la capa fibrosa (p.ej. estrato de tela) que se usa para acumular la preforma. El método de suministro puede ser atomización, inmersión en líquido revestimiento con rodillos o revestimiento electrostático. El revestimiento electrostático es posible cuando el material
15 se suministra al material fibroso como un revestimiento superficial. El contenido de agente aglutinante en la preforma es de aproximadamente 20% o menos, en algunas formas de realización, de 2% -10% en peso basado en el peso total de la preforma. La preforma es configurada para recibir una resina líquida a través de una infusión de resina debida a su permeabilidad. Esto está en contraste con los estratos de prepregs impregnados con una resina en un proceso de acumulación de prepregs que típicamente contiene 20% - 50% en peso de una matriz de resina.

20 En algunos casos, un contenido de agente aglutinante más alto se puede aplicar a productos fibrosos de muy ligero peso y altamente permeables para conseguir un rendimiento de aglutinación específico. Por ejemplo, unos productos fibrosos que tienen un peso por unidad de área de menos que 5 gsm (gramos por metro cuadrado) y un valor de la permeabilidad al aire de $> 200 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ pueden contener hasta 70% en peso de un agente aglutinante, mientras que los productos que tienen un peso de área desde 5 gsm a 20 gsm pueden tener hasta 50% en peso de
25 un agente aglutinante.

Las capas fibrosas que contienen agentes aglutinantes son unos productos fibrosos, secos flexibles y previamente conformables que pueden proporcionar ventajas significativas con respecto a los materiales prepregs clásicos, debido a su vida útil más larga y a su aplicabilidad a geometrías más complejas y a su flexibilidad alrededor de un radio estrecho. La presencia del agente aglutinante asegura la cohesión de las fibras y la integridad del material
30 fibroso durante las etapas de corte/hendido y acumulación. Durante el corte o hendido, el revestimiento o la distribución del agente aglutinante en la capa fibrosa impide la creación de bordes con pelusa que pueden afectar espectacularmente a la velocidad y al rendimiento de producción del proceso.

Los materiales fibrosos para formar la preforma pueden adoptar la forma de fibras picadas o continuas alineadas de manera direccional o no direccional, telas tejidas en telar o no tejidas, telas tricotadas, esterillas no tejidas, tules, mallas, trenzados, hilados o estopas. Las telas no tejidas incluyen una tela no rizada, del inglés non-crimped fabric (NCF), que contiene estopas unidireccionales que son cosidas conjuntamente. Las estopas pueden o no tocarse
35 unas con otras de manera tal que están presentes unos intersticios entre estopas proporcionando de esta manera penetraciones en el material. Una "estopa" es un haz de filamentos fibrosos, cuyo número podría estar en el orden de millares. Unas esterillas no tejidas se forman a base de fibras dispuestas aleatoriamente que son retenidas conjuntamente por un agente aglutinante, esto es el agente aglutinante líquido aquí divulgado. Las fibras en la esterilla no tejida pueden ser fibras picadas o arremolinamientos de cordones de fibras continuas.

Unos productos fibrosos tejidos en telar o no tejidos o telas con un peso por unidad de área situado en el intervalo de 1-2.000 gsm son apropiados. Las fibras en la tela pueden ser cualesquiera fibras orgánicas o inorgánicas y mezclas de las mismas. Las fibras orgánicas incluyen fibras de aramida, fibras de polímeros metalizados (en donde
45 el polímero puede ser soluble o insoluble en la matriz de resina), fibras de poli (parafenileno tereftalamida) o inorgánicas o una combinación de las mismas. Las fibras inorgánicas incluyen fibras de vidrio tales como fibras "E", "A", "E-CR", "C", "D", "R", "S" o de cuarzo, o fibras hechas de alúmina, óxido de zirconio, carburo de silicio, vidrio metalizado, otros materiales cerámicos o metales. Particularmente apropiadas como fibras de refuerzo son fibras basadas en carbono, incluyendo fibras de grafito. Las fibras de grafito o carbono pueden ser también metalizadas
50 (con capas metálicas discontinuas o continuas). Ejemplos de fibras de grafito comercialmente disponibles incluyen suministradas por Cytec bajo las designaciones comerciales T650-35, T650-42 y T300; las suministradas por Toray bajo la designación comercial T1000 y T800-H; las suministradas por Hexcel bajo las designaciones comerciales AS4, AU4, IM9, IM8 y IM7; y las suministradas por Toho Tenax bajo el nombre comercial de IM60.

El método de extensión más básico es la extensión a mano, pero esto constituye un trabajo intenso. Así, sería más eficiente calentar la preforma seca a través de un proceso automático de acumulación tal como extensión
55 automática de cintas del inglés automated tape laying (ATL) o colocación automática de fibras del inglés automated fiber placement (AFP). La extensión automática de cintas (ATL) y la colocación automática de fibras (AFP) son unos

procesos que usa aparatos robóticos guiados por ordenador para extender una o varias capas de cintas o estopas fibrosas sobre la superficie de un molde para crear una parte o estructura.

La *colocación automática de fibras (AFP)* implica extender fibras en la forma de "estopas" sobre la superficie de una herramienta de moldeo que define la conformación de la parte o pieza de material compuesto que se está produciendo. Las estopas se componen de filamentos fibrosos y usualmente son enrolladas sobre una bobina. La estopa es extendida como una serie de franjas adyacentes sobre la superficie de la herramienta de moldeo con una cabeza para la colocación de fibras que se mueve en relación con la herramienta bajo el control de un ordenador para formar un estratificado según él acumula capas de estopas sobre la herramienta. La estopa se alimenta a través de un rodillo sobre la cabeza para la colocación de fibras con el fin de compactar la estopa contra la herramienta de molde cuando ella es extendida. La cabeza de colocación puede incluir unos medios de calentamiento para efectuar la adhesión in situ cuando la estopa es extendida.

La *extensión automática de cintas (ATL)* es un procedimiento automático incluso más rápido en el que una cinta, en vez de estopas individuales, se extiende continuamente para formar partes o piezas. La cinta es una franja alargada de materiales fibrosos con una estrecha anchura, por ejemplo, una anchura que fluctúa desde aproximadamente varias pulgadas de anchura, hasta una tan baja como de 1/4 pulgadas. La cabeza para extender cintas puede incluir una bobina o varias bobinas de cinta, una devanadera, unas guías de devanadera, un zapato de compactación, un sensor de la posición y un cortador o hendedor de cintas. La cabeza puede estar colocada en el extremo de un robot articulado de ejes múltiples que se mueve alrededor de la herramienta o del mandril a la o al que está siendo aplicado el material, o la cabeza puede ser colocada en un pórtico suspendido por encima de la herramienta. Alternativamente, la herramienta o el mandril se puede mover o hacer girar para proporcionar el acceso de la cabeza a diferentes secciones de la herramienta. La cinta es aplicada a una herramienta en cursos, que consisten en una fila de material de cualquier longitud en cualquier ángulo. Usualmente múltiples cursos se aplican conjuntamente sobre una zona o modelo y se definen y controlan por un programa lógico software para control de máquinas.

La ATL se usa generalmente para fabricar partes o piezas planas o bien partes o piezas que tienen una suave curvatura mientras que la AFP se usa para producir partes o piezas que tienen una geometría más compleja de la superficie. Unos procesos automáticos tales los más arriba descritos tienden a ser más exactos y más eficientes que las técnicas tradicionales de extensión a mano.

Un reto tecnológico asociado con dichos procedimientos automáticos es la necesidad de una composición aglutinante que pueda proporcionar cohesión e integridad a las capas fibrosas durante las etapas de hendido, manipulación y extensión. Se cree que la composición aglutinante líquida que se divulga aquí satisface los requisitos físicos, termo-mecánicos y de proceso para las ATL y AFP.

Para formar una preforma por intermedio de los procedimientos ATL y AFP, los materiales fibrosos secos están en la forma de cintas y estopas, respectivamente. Una aplicación de la composición aglutinante líquida que aquí se divulga es la de formar cintas revestidas con un agente aglutinante para la ATL o estopas revestidas con un agente aglutinante para la AFP. Para producir las cintas para la ATL, el agente aglutinante líquido puede ser aplicado sobre una o ambas superficies de una banda continua de tela seca (p.ej. mediante atomización) para formar una tela revestida, y luego la tela revestida con un agente aglutinante se hiende a la forma de cintas alargadas. La presencia del agente aglutinante ayuda a mantener la cohesión del material de la tela durante el proceso de hendimiento e impide el deshilachado. Para formar una preforma por medio de la AFP, las estopas fibrosas se revisten individualmente con la composición aglutinante líquida antes del proceso de extensión. El revestimiento con un agente aglutinante proporciona pegajosidad de manera tal que las cintas y las estopas permanecen en una posición estacionaria durante el proceso de extensión. Como tal, el revestimiento del agente aglutinante favorece la adhesión de la primera cinta o estopa extendida a la superficie de las herramientas así como facilita la adhesión a la cinta o estopa extendida con anterioridad.

En resumen, las ventajas asociadas con los materiales o las telas fibrosos/as que se han revestido con la composición aglutinante líquida de la presente divulgación incluyen:

- (i) capacidad para adherirse automáticamente (o pegajosidad) en una amplia gama de temperaturas (p.ej. de 70°C -210°C) y de niveles de presión (p.ej. 10 N -1.500 N);
- (ii) materiales fibrosos revestidos exentos de pegajosidad a la temperatura ambiente;
- (iii) buena permeabilidad al aire/a la resina en el plano y a lo largo del espesor
- (iv) contracción desde limitada hasta ninguna
- (v) comportamiento contra el deshilachado (es decir no hay excesiva formación de pelusa en los bordes) durante las etapas del proceso de hendimiento y extensión.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más aun unas composiciones aglutinantes ejemplificadoras y métodos de producirlas.

Ejemplo 1

Las composiciones aglutinantes líquidas se prepararon basándose en las composiciones mostradas en la Tabla 1. Todas las cantidades son porcentajes en peso (% p).

5 TABLA 1. Composiciones aglutinantes líquidas

Componente	Funcionalidad	Composición aglutinante (%p)							
		1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
Epóxido basado en bisfenol-F	Epóxido di-funcional	42,1	-	19,7	-	-	18,4	15,8	15,8
Epóxido basado en fenil-metano	Epóxido tri-funcional	-	-	-	21,8	16,2	-	-	-
Epoxi novolaca	Epóxido tri-funcional	-	-	-	10,4	16,2	-	-	-
Epóxido basado en aminofenol	Epóxido tri-funcional	-	42,1	19,7	12,8	12,8	18,4	15,8	15,8
Copolímero PES:PEES	Polímero termoplástico	10,5	10,5	13,2	15,6	15,6	15,8	21,1	21,1
Alquilarilsulfonato	Tensioactivo aniónico	1,3	1,3	1,3	0,9	0,6	-	-	0,6
Polioxámero copolímero de bloques PEO/PPO	Tensioactivo no iónico	2,9	2,9	2,9	3,8	1,5	4,2	2,1	2,5
Polioxamine copolímero de bloques PEO/PPO	Tensioactivo no iónico	-	-	-	-	2,1	-	2,1	1,1
Agua desionizada	Medio dispersante	43,2	43,2	43,2	43,2	43,2	43,2	43,2	43,2

10 El agente tensioactivo aniónico, alquilarilsulfonato, está basado en un diácido graso natural etoxilado y prolongado en su cadena. El agente tensioactivo no iónico polioxámero es un copolímero de bloques del tipo AB de poli(óxido de etileno) PEO y poli(óxido de propileno) (PPO) con un peso molecular medio situado en el intervalo de 8.000-18.000 Da. El agente tensioactivo no iónico polioxamina es una diamina alifática alcoxilada con un peso molecular medio comprendido entre aproximadamente 18.000-25.000 Da.

Con respecto a los agentes tensioactivos no iónicos, mientras que los bloques de poli(óxido de etileno) tienen un comportamiento hidrófilo, los bloques de poli(óxido de propileno) aseguran un fuerte comportamiento hidrófobo y una mejor afinidad a la composición aglutinante, mejorando de esta manera la estabilidad de la dispersión.

15 Las composiciones aglutinantes líquidas se prepararon disolviendo el polímero termoplástico en las resinas epoxídicas mientras que se aplicaba calor para formar una mezcla fundida homogénea. Luego se añadió a la mezcla fundida una mezcla de los agentes tensioactivos y la mezcla resultante se vertió dentro del recipiente de un dispositivo mezclador de alta cizalladura VMA Dispermat CN30 equipado con un recipiente abierto conectado a un sistema de calentamiento recirculante y que funciona en el intervalo de velocidades de cizalladura de 300-5.500 rpm. 20 Las mezclas se emulsificaron luego en el mezclador de acuerdo con las condiciones de procedimiento mostradas en la Tabla 2.

TABLA 2 - Condiciones de emulsificación

Condiciones de procedimiento	Mezcladura de la resina	Inversión de fases	Homogeneización	Dilución
Velocidad del mezclador (rpm)	-	400-600	2.000-4.000	500-700
Temperatura (°C)	100-120	90-100	80-85	70-80
Tiempo (min)	40	40	60	20-30

25 Inicialmente, la mezcladura se ajustó a una velocidad relativamente baja mientras que se añadía gradualmente agua desionizada. La dispersabilidad del agua en la mezcla resultante se vigiló continuamente hasta llegar al punto de inversión, donde se aplicó una velocidad de cizalladura más alta para reducir el tamaño de las partículas y para asegurar una óptima homogeneización y estabilidad de la emulsión. Luego se añadió a la emulsión una cantidad suficiente de agua desionizada para conseguir el contenido diana de materiales sólidos. Las propiedades físicas típicas de la emulsión se muestran en la Tabla 3.

30

TABLA 3 Propiedades físicas típicas de la emulsión

Propiedad	Valor
Contenido de materiales sólidos [%]	55-60
Viscosidad dinámica (mPa·s)	300-600
Tamaño medio de partículas (d50) (µm)	0,5-5

5 La viscosidad dinámica se midió de acuerdo con el método de la norma DIN EN ISO 3219 usando un viscosímetro de Bohlin con una velocidad de cizalladura de 25 s^{-1} a la temperatura ambiente. La distribución de tamaños de partículas se midió usando un Malvern Nanosizer S que funciona en el intervalo de 0,6 nm – 6.000 nm.

Ejemplo 2

Las composiciones aglutinantes descritas en el Ejemplo 1 se usaron para revestir por inmersión una tela no rizada unidireccional cosida de poliéster de aproximadamente 200 gsm (Saertex, Alemania).

10 Con finalidades de comparación se usaron también un cierto número de agentes aglutinantes comercialmente disponibles para revestir por inmersión láminas de la misma tela no rizada unidireccional. FILCO 8004 (EP1) y 345HP (EP2) son las dos emulsiones epoxídicas en agua que tienen un contenido de materiales sólidos de respectivamente 63% y 53% (disponibles de COIM Italia). HYDROSIZE PA845 (PA1) y U2022 (PU1), son respectivamente una dispersión de poliamida 4,6 con 23% de materiales sólidos y una dispersión de poliuretano con 59% de materiales sólidos en agua (disponibles de Michelman, EE.UU.). NEOXIL NX962D (EP3) es una emulsión 15 epoxídica en agua basada en bisfenol-A con 54% de materiales sólidos (disponible de DSM).

Todas las telas revestidas con un agente aglutinante se secaron durante 3 minutos a 100°C y durante otros 4 minutos a 130°C en un horno.

Las telas revestidas con agente aglutinante se evaluaron en cuanto a drapeabilidad, comportamiento contra el deshilachado, la contracción y la capacidad de auto-adhesión.

20 El drapeo se determinó drapeando en caliente a 145°C (con una velocidad de rampa de temperatura de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente) durante 1 minuto una tela revestida de 350x350 mm sobre una herramienta cónica (altura = 86 mm, diámetro interno = 120 mm, diámetro externo = 310 mm) en vacío (un vacío de 60 mm de Hg a lo largo del ensayo) y determinando el número de arrugas. Los materiales que daban ≤ 6 arrugas se consideraron excelentes (E), los materiales que daban como resultado 7-12 arrugas se consideraron aceptables (A) mientras que 25 los materiales que producían más de 12 arrugas se consideraron inaceptables (U). El comportamiento contra el deshilachado se determinó en un aparato de ensayo de pelusa con tensión controlada de desarrollo que tenía cuatro secciones (de suelta, rodillos de fricción, placa de captura y devanadera) que se movían con una velocidad de 20 m/min. La cantidad de pelusa acumulada en la placa de captura durante un período de 5 minutos se pesó y los 30 materiales se clasificaron de modo correspondiente. La pelusa es el desperdicio desprendido por las estopas que se frotaban contra los rodillos de fricción y es recogida por la placa de captura. Los materiales que daban como resultado más de 500 mg de pelusa se consideraron inaceptables (U), y los materiales que emitían entre 200 y 500 mg se consideraron aceptables (A) mientras que los materiales que creaban menos de 200 mg de pelusa se consideraron excelentes (E). La contracción se determinó midiendo la anchura de la tela original y de la tela 35 revestida con un agente aglutinante después de un tratamiento por calor (durante 3 minutos a 100°C + 4 minutos a 130°C). Los materiales que daban como resultado una contracción de menos que 1% se consideraron excelentes (A), los materiales que rindieron una contracción de 1-2% se consideraron aceptables (B) mientras que los materiales que rindieron una contracción de más que 2% se consideraron inaceptables (C). La capacidad de auto-adhesión se determinó aplicando una presión de 10 N usando un rodillo compactador a una temperatura de 100°C durante 5 segundos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

40

TABLA 4 – Propiedades físicas de telas revestidas

Aglutinante	Contenido de aglutinante (%p)	Drapeo	Comportamiento contra el deshilachado	Contracción	Capacidad de auto adhesión
EP1	3%	E	U	E	U
EP2	3%	E	U	E	U
PA1	3%	A	E	U	U
PU1	3%	E	U	E	E
EP3	3%	E	U	E	A
1a	3%	E	A	E	A
1b	3%	E	A	E	A
1c	3%	E	A	E	A
1d	3%	E	E	E	A
1e	3%	E	E	E	A
1f	3%	E	E	E	A
1g	3%	E	E	E	E
1h	3%	E	E	E	E

5 Ninguno de los agentes aglutinantes basados en epóxidos comerciales (EP1, EP2 y EP3) ni de los agentes aglutinantes basados en materiales termoplásticos (PA1 y PU1) demostraron ser eficaces para maximizar los parámetros físicos de las telas evaluadas. Aunque se midieron un buen nivel de drapeado y un nivel limitado de contracción para la mayor parte de las telas comerciales revestidas con agentes aglutinantes no se observó ningún efecto sustancial sobre la integridad de las estopas y los correspondientes niveles de pelusa. Solamente el PU1 y el EP3 mostraron una muy limitada capacidad de auto-adhesión cuando se aplicaron al nivel de 3%p.

10 En contraste, cuando las composiciones de agentes aglutinantes (1a-1h) descritas en el Ejemplo 1 se aplicaron a la tela seca unidireccional, se observaron un excelente comportamiento anti-pelusa y una capacidad de drapeado excelente, un buen rendimiento de auto-adhesión y ninguna contracción. Además, se ha encontrado que el rendimiento de auto-adhesión se puede acrecentar aumentando el contenido de agente aglutinante hasta 10% en peso.

Ejemplo 3

15 *Ejemplo comparativo - Efecto de la composición aglutinante sobre la capacidad de adhesión de diferentes productos fibrosos*

20 La composición aglutinante (1d) descrita en el Ejemplo 1 se usó para revestir por inmersión un velo no tejido de fibras de carbono con un peso de la película de 3 gsm (gramos por metro cuadrado). El velo revestido con un agente aglutinante se secó y estabilizó en un horno durante cuatro minutos a 130°C. Se encontró que la aplicación de 3 gsm de la composición aglutinante divulgada produjo un revestimiento homogéneo sobre cada fibra de carbono y creó unas bolsas ricas en resina con un tamaño de micrómetros en la intersección entre dos o más fibras. La FIG.1 muestra una micrografía del velo de fibras de carbono revestido. El revestimiento homogéneo, como se indica por el revestimiento brillante y las películas entre las fibras, puede verse en la FIG. 1

25 Una pluralidad de fibras de carbono Toho Tenax IMS65 unidireccionales se retuvieron unidireccionalmente en posición sobre el velo revestido, y el conjunto se sometió a una presión entre aproximadamente 10 N haciéndolo pasar a través de una rendija entre rodillos a una temperatura entre aproximadamente 90-100°C durante unos pocos segundos para comprobar la capacidad de adhesión y la estabilidad del producto. Se encontró que el conjunto mostraba excelente estabilidad y exhibía la capacidad de mantener su estructura incluso en ángulos más estrechos y cuando se sometió a una fuerza de compresión baja.

30 Como comparación, unas muestras del mismo velo de fibras de carbono se revistieron usando agentes aglutinantes comerciales (EP1, EP2, EP3, PA1, PU1) del Ejemplo 2 con unos similares contenidos de agente aglutinante (aproximadamente 4-10 gsm). Una pluralidad de estopas de carbono se mantuvieron en posición unidireccionalmente sobre cada uno de los velos revestidos y los conjuntos se sometieron al mismo ensayo que se debate anteriormente. Ninguno de los conjuntos evaluados basados en agentes aglutinantes comerciales consiguió un suficiente nivel de capacidad de adhesión.

35

Ejemplo 4

Cada una de las composiciones de agentes aglutinantes (1a-1h) descritas en el Ejemplo 1 se usó para revestir por inmersión la misma tela no rizada unidireccional descrita en el Ejemplo 2 a la temperatura ambiente. Las telas revestidas se secaron luego durante 3 minutos a 100°C, y luego durante 4 minutos adicionales a 130°C en un horno.

5 Cada una de las telas no rizadas revestidas con un agente aglutinante se cortó luego en estratos más pequeños y los estratos se extendieron en una secuencia de apilamiento para formar un material acumulado. El material acumulado se preformó luego en un horno a 130°C durante 30 minutos y se infundió con Prism® EP2400 (sistema de resina epoxídica reforzada disponible de Cytec Engineered Materials). Unos paneles (5a-5h) que tenían una Vf (fracción volumétrica de fibras) en el intervalo de 55%-57% se produjeron después de curar las preformas infundidas a 180°C durante 2 h.

15 Con finalidades de comparación la misma tela no rizada unidireccional original (no revestida) se usó para preparar un panel de ensayo por lo demás idéntico (Control 1). Una diversidad de ensayos mecánicos que incluían un módulo de compresión (0 CM) y una resistencia (0 CS) en dirección 0 y la resistencia a la cizalladura inter-laminar (ILSS) se llevaron a cabo en todos los paneles y los resultados se muestran seguidamente en la Tabla 5.

TABLA 5 – Rendimiento termo-mecánico de paneles infundidos con Prism® EP2400

Código de panel	Aglutinante aplicado	Contenido de aglutinante (%p)	0 CM (GPa) EN2850	0 CS (Mpa) EN2850	ILSS (MPa) EN2563	T _q (°C) EN6032
Control 1	-	No hay aglutinante	134,0	1.226	81,0	172,4
5a	1a	4%	133,9	1.213	81,4	174,1
5b	1b	4%	132,9	1.167	81,5	171,5
5c	1c	4%	134,3	1.236	80,0	172,7
5d	1d	4%	131,0	1.143	93,0	164,6
5e	1e	4%	132,6	1.298	92,9	163,9
5f	1f	4%	133,6	1.218	79,7	171,7
5g	1g	4%	130,5	1.153	83,2	170,5
5h	1h	4%	130,4	1.125	79,1	169,8

20 La aplicación de las composiciones aglutinantes (1 a-1 h) descritas en el Ejemplo 1 demostró ser sustancialmente neutra, y en algunos casos beneficiosa para el rendimiento mecánico del material compuesto. Se observaron también unas reducciones minoritarias en la temperatura de transición vítrea (T_g) en comparación con la línea de base no modificada (Control 1).

REIVINDICACIONES

1. Una composición aglutinante líquida para aglutinar materiales fibrosos, que comprende.

a) una o más resinas epoxídicas multifuncionales;

b) un polímero de poli(aril-sulfona);

5 c) uno o más agentes tensioactivos seleccionados entre:

(i) un agente tensioactivo no iónico que es un bloque mono- o multifuncional o unos copolímeros de bloques por injerto que comprenden bloques hidrófilos e hidrófobos;

(ii) un agente tensioactivo no aniónico que está representado por la siguiente fórmula:

A-R

10 en donde **R** es una cadena de alquilo, arilo, aril-alquilo o alquileno que tiene 4-50 átomos de carbono (de C₄ a C₅₀); y **A** es una sal de amina de litio, sodio, potasio, amonio, amonio cuaternario de un grupo de ácido carboxílico, o sulfónico, o fosfórico, y

(iii) una combinación de un agente tensioactivo no iónico y de un agente tensioactivo; y

d) agua,

15 en donde dicha composición está exenta de disolventes orgánicos, y

en donde dicho polímero de poli(aril-sulfona) es soluble en la una o más resinas epoxídicas después del curado de las mismas; y

en donde dicho polímero de poli(aril-sulfona) se compone de unidades repetidas enlazadas a éteres y opcionalmente unidades repetidas enlazadas a tioéteres, seleccionándose las unidades entre:

20 **-(Ph-A-Ph)-**

y opcionalmente

-(Ph)_a-

25 en donde A es CO o SO₂, Ph es fenileno, n es = de 1 a 2 y puede ser fraccionario, a = de 1 a 4 y puede ser fraccionario, con la condición de que cuando a supera el valor 1, los fenilenos están enlazados linealmente a través de un único enlace químico o de un grupo divalente distinto de -CO- o -SO₂- o están condensados conjuntamente de modo directo o a través de un radical cíclico seleccionado entre el conjunto que se compone de un grupo alquilo ácido, un compuesto (hetero)aromático, una cetona cíclica, una amida cíclica, una imida, una imina cíclica y sus combinaciones.

30 2. La composición aglutinante líquida de la reivindicación 1, en la que dicha poli(aril-sulfona) comprende además uno o más grupos colgantes o extremos reactivos seleccionados entre: OH, NH₂, NHR' o -SH, en donde R' es un grupo hidrocarbilo que contiene hasta 8 átomos de carbono, un compuesto epoxídico, (met)acrilato, (iso)cianato, éster isocianato, acetileno, etileno, maleimida, anhídrido y oxazolina.

35 3. La composición aglutinante líquida de la reivindicación 2, en la que dicha composición de poli(aril-sulfona) contiene unidades repetidas de -(PhSO₂Ph)- en donde la unidad de -(PhSO₂Ph)- está presente en la poli(aril-sulfona) en una proporción tal que en promedio dos de dichas unidades -(PhSO₂Ph)_n- están en secuencia en cada cadena polimérica presente.

40 4. La composición aglutinante líquida de la reivindicación 1, en la que la poli(aril-sulfona) es un copolímero que contiene las siguientes unidades:

X-PhSO₂Ph-X-PhSO₂Ph ("PES") (I) y
X-(Ph)_a-X-PhSO₂Ph ("PEES") (II)

en donde X es O o S y puede diferir de una unidad a otra, y a es de 1-4.

5. La composición aglutinante líquida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que dicho polímero de poli(aril-sulfona) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor que 150°C, medida por calorimetría de exploración diferencial (DSC).
- 5 6. La composición aglutinante líquida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el agente tensioactivo no iónico comprende un radical de cadena principal y los bloques hidrófobos son parte de la cadena principal o sobresalen sustancialmente desde el radical de cadena principal para formar injertos, o una combinación de ellos.
- 10 7. Un material fibroso que comprende una composición aglutinante distribuida en él o aplicada como revestimiento sobre él, en donde dicho material fibroso se selecciona entre: una tela tejida en telar o no tejida; una capa no tejida de fibras dispuestas aleatoriamente, estopas de fibras, hilados, trenzados, una cinta textil apropiada para la colocación automática de fibras (AFP) y/o la extensión automática de cintas (ATL), y
- en donde dicha composición aglutinante comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 15 8. El material fibroso de la reivindicación 7, en donde el agente tensioactivo no iónico comprende un radical de cadena principal, y los bloques hidrófobos e hidrófilos son parte de la cadena principal o sobresalen sustancialmente desde el radical de cadena principal para formar injertos, o una combinación de ellos.
9. El material fibroso de las reivindicaciones 7 u 8, en donde el material fibroso es una tela no rizada y dicha composición aglutinante está aplicada como revestimiento sobre por lo menos una superficie de la tela.
- 20 10. El material fibroso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde la composición aglutinante está presente en una proporción situada dentro del intervalo de 1% a 20% en peso, basada en el peso total del material, y el material es permeable a la resina líquida.
11. Una preforma infundible con una resina que comprende un conjunto de materiales fibrosos, en donde los materiales fibrosos se mantienen juntos por la composición aglutinante de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6,
- 25 en donde la proporción de la composición aglutinante en la preforma es de hasta 10% en peso basada en el peso total de la preforma.
12. La preforma infundible con resina de la reivindicación 11, en donde los materiales fibrosos se seleccionan entre: telas tejidas o no tejidas; capas no tejidas de fibras dispuestas aleatoriamente, estopas de fibras, hilados, trenzados, cintas textiles apropiadas para la colocación automática de fibras (AFP) y/o para la colocación automática de cintas (ATL) y combinaciones de ellas.
- 30

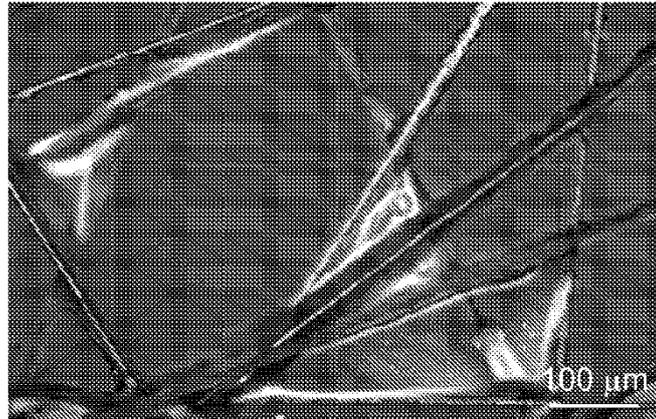


FIG. 1