

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 749**

51 Int. Cl.:

C08G 59/66	(2006.01)
C03C 25/36	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01)
C08G 59/68	(2006.01)
C08L 63/08	(2006.01)
D06M 15/227	(2006.01)
D01F 11/14	(2006.01)
C08L 15/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2015 PCT/EP2015/052817**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121274**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2015 E 15706709 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3105277**

54 Título: **Composición de ensimaje para fibras de refuerzo y aplicaciones de la misma**

30 Prioridad:

12.02.2014 FR 1451099

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

14.05.2019

73 Titular/es:

ARIANEGROUP SAS (33.3%)
Tour Cristal, 7-11 Quai André Citroën
Paris, FR;
UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
(33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)

72 Inventor/es:

MARTIN, ARNAUD;
DEFOORT, BRIGITTE y
COQUERET, XAVIER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 712 749 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 de ensimaje para fibras de refuerzo y aplicaciones de la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo del ensimaje de fibras de refuerzo (o fibras de reforzamiento) adecuadas para su uso en la fabricación de materiales compuestos con matriz orgánica y a fibras de refuerzo.

10 Más específicamente, se refiere a una composición de ensimaje de fibras de refuerzo, que permite mejorar la adherencia de estas fibras a una matriz orgánica que forma con las mismas una pieza de un material compuesto y que resulta de la polimerización por transferencia de cadena de una resina curable.

15 También se refiere a las aplicaciones de esta composición y, en particular, a un procedimiento para mejorar la adherencia de las fibras de refuerzo a una matriz orgánica que forma con estas fibras una pieza de un material compuesto y que resulta de la polimerización por transferencia de cadena de una resina curable, y que comprende el ensimaje de las fibras de refuerzo por medio de dicha composición.

20 La invención, que permite obtener piezas de materiales compuestos con notables propiedades de resistencia a esfuerzos, tanto transversales (es decir, en la dirección perpendicular a las fibras de refuerzo) como longitudinales (es decir, en la dirección de las fibras de refuerzo) es de particular interés en las industrias aeronáutica, aeroespacial, ferroviaria, naval y automotriz, ya sea para la producción de piezas estructurales, de motores, de cabinas o de carrocerías.

25 Sin embargo, también se puede utilizar en otros tipos de industria, como la industria armamentística, por ejemplo, para la producción de piezas para la constitución de misiles o tubos lanzamisiles, o la de artículos deportivos y de ocio, por ejemplo, para la producción de artículos para deportes acuáticos y de deslizamiento.

Estado de la técnica

30 Los materiales compuestos son materiales heterogéneos que permiten explotar las excepcionales propiedades mecánicas de los materiales que no pueden fabricarse de forma sólida, sino solo en forma de fibras, insertándolos en una matriz formada por un polímero orgánico (o resina) curado, que permite unir las fibras entre sí, asegurar una distribución de tensiones en los materiales compuestos y proteger las fibras contra ataques químicos.

35 Una condición esencial para obtener un material compuesto de alto rendimiento es que la unión entre las fibras de refuerzo y la matriz que lo constituye sea buena. De hecho, si la unión de fibras de refuerzo/ matriz es insuficiente, se obtiene un material compuesto con malas propiedades mecánicas transversales (como la resistencia al corte) y, en consecuencia, las posibilidades de uso son muy limitadas, las piezas del material compuesto están a menudo destinadas a trabajar en un estado de estrés tridireccional.

40 Las fibras que se usan convencionalmente como material de refuerzo, tales como las fibras de carbono, presentan, de manera natural, una baja adherencia a las matrices poliméricas.

45 Además, los fabricantes de fibras de refuerzo han tratado de adaptar sus fibras a las resinas destinadas a ser utilizadas como matrices por los fabricantes de piezas de material compuesto.

Esta adaptación se llevó a cabo de dos maneras diferentes:

50 * por un lado, mediante tratamientos de superficie que tienen como objetivo crear en la superficie de las fibras grupos funcionales que son capaces de reaccionar con funciones químicas transportadas por las resinas; son principalmente tratamientos de oxidación química o electrolítica (véase, por ejemplo, el documento JP-A-3-076869 [1]), pero también se han propuesto otros tipos de tratamiento como tratamientos térmicos por plasma (véase, por ejemplo, el documento EP-A-1484435 [2]), la electrólisis en medio ácido o básico (véase el documento EP-A-0640702 [3]), o la implantación de átomos de tipo Si o B (véase el documento JP-B-2002-327374 [4]); y

55 * por otro lado, mediante el uso ensimajes específicos, es decir, mediante la deposición sobre la superficie de las fibras de productos cuya función es aumentar la compatibilidad de las fibras con las resinas, facilitar su impregnación por parte de las resinas y garantizar el "acoplamiento" entre las fibras y las matrices formadas por la polimerización de estas resinas (véase "Effect of sizing Agent on the surface of carbon fiber and interfacial adhesion of carbon fiber/vinyl ester resin composite"; Jianye Liu, Heyi Ge, Juan Chen, Huashi Liu; Advanced Materials Research, Vols. 239-242, pp.2958-2961); en términos generales, los agentes ensimaje utilizados son polímeros o copolímeros con estructuras químicas complejas cuya elección está guiada principalmente por la experiencia.

65

Cabe señalar que también se aplican los ensimajes a las fibras de refuerzo para fines distintos que los de mejorar su unión a una matriz orgánica, tales como, por ejemplo, los de facilitar su manipulación, lubricarlas y protegerlas de la abrasión que pueden sufrir al frotarse entre sí.

- 5 Si bien los tratamientos mencionados anteriormente son, en general, relativamente eficaces en el caso de matrices obtenidas por polimerización térmica (es decir, inducida por el calor) de resinas, parece que no son, o no lo suficientemente, eficaces cuando las matrices se producen con resinas cuya polimerización es inducida por radiación luminosa (luz visible o ultravioleta) o por radiación ionizante (haz de electrones o rayos X).
- 10 En efecto, la experiencia muestra que los materiales compuestos obtenidos con resinas polimerizadas cuya polimerización es inducida por radiación luminosa o ionizante presentan rendimientos mecánicos transversales significativamente inferiores a los de los mejores materiales compuestos realizados con resinas polimerizadas por vía térmica, lo que se interpreta convencionalmente como el hecho de que la unión entre las fibras de refuerzo y la matriz sigue siendo insuficiente a pesar de los tratamientos aplicados a las fibras de refuerzo por parte de los fabricantes.

15 Sin embargo, la polimerización de resinas bajo radiación luminosa o ionizante tiene varias ventajas sobre la polimerización de resinas por vía térmica, estando estas ventajas particularmente relacionadas con la posibilidad de trabajar sin autoclaves y, por lo tanto, de fabricar más fácilmente piezas compuestas de gran tamaño o de estructura compleja, y obtener velocidades de polimerización mucho más altas, lo que permite tasas de producción más altas a costes más bajos.

20 Recientemente, el solicitante ha propuesto mejorar la adherencia entre las fibras de carbono y una matriz obtenida mediante polimerización de una resina polimerizable por transferencia de cadena (ya que, en la práctica, las resinas que son capaces de polimerizarse por radiación luminosa o ionizante son resinas cuya polimerización se lleva a cabo mediante un mecanismo de transferencia de cadena) mediante injerto sobre la superficie de las fibras de grupos capaces de servir como agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de la resina (véase el documento EP-A-1 924 727 [5]) o bien depositando sobre la superficie de las fibras una película de polímero que comprende grupos capaces de servir como agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de la resina (véase el documento EP-A -2099849 [6]).

30 Continuando con sus trabajos en la mejora de las propiedades mecánicas transversales de los materiales compuestos, el solicitante se ha fijado el objetivo de proporcionar una solución novedosa al problema de la falta de adherencia existente entre las fibras de refuerzo y, en particular, las fibras de carbono y la matriz orgánica en la que están incrustadas estas fibras cuando esta matriz se obtiene mediante la polimerización de una resina polimerizable por radiación luminosa o ionizante, es decir en la práctica por un mecanismo de transferencia de cadena.

Exposición de la invención

40 Este y otros objetivos se consiguen por la invención que propone, en primer lugar, una composición de ensimaje para fibras de refuerzo, que comprende:

- un prepolímero de polibutadieno que comprende al menos dos funciones epóxido, denominado en lo sucesivo, de manera más sencilla, "*prepolímero de polibutadieno epoxidado*";
- 45 - un agente reticulante que comprende al menos dos funciones reactivas de las cuales al menos una es una función tiol; y
- un catalizador que comprende al menos una función amina terciaria.

50 Por lo tanto, de acuerdo con la invención, se asocian en una misma composición de ensimaje:

- * un prepolímero de polibutadieno epoxidado capaz de formar, mediante polimerización y reticulación, una película elastomérica homogénea sobre una superficie de las fibras de refuerzo;
- * un agente reticulante que tiene una doble función: por un lado, permitir el reticulado del prepolímero de polibutadieno epoxidado sobre la superficie de las fibras, por reacción con las funciones de epóxido que este prepolímero comprende, y, por otro lado, establecer funciones tiol, por medio de la película de polibutadieno epoxidado, sobre la superficie de las fibras de refuerzo; y
- 55 * un catalizador de amina terciaria cuya función es catalizar la reacción entre las funciones epóxido del prepolímero de butadieno epoxidado y las funciones reactivas del agente reticulante para permitir la formación de una red a partir de este prepolímero.

60 La película elastomérica que se forma sobre la superficie de las fibras, después de la polimerización y la reticulación del prepolímero de polibutadieno epoxidado, permite, cuando las fibras de refuerzo se ponen en contacto posteriormente con una resina curable mediante polimerización por transferencia de cadena:

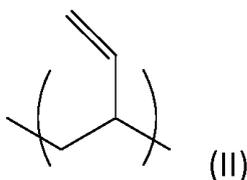
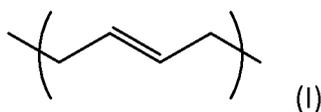
- 65 - conferir a las fibras un estado de superficie homogénea, la superficie de la película elastomérica sustituyendo, en efecto, a la superficie de estas fibras;

- aislar la superficie de las fibras de la resina curable y evitar así que la polimerización de esta resina sea inhibida por las funciones reactivas presentes en la superficie de las fibras como resultado de su procedimiento de fabricación; y
- recubrir las fibras con funciones tiol que (1) sensibilizarán la polimerización de la resina curable y (2) actuarán como agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de esta resina e iniciarán así, mediante la transformación en centros activos, la formación, a partir de la superficie de la película elastomérica, de nuevas cadenas de resina polimérica que se unirán de manera covalente a esta superficie tan pronto como se creen, mejorando de este modo la calidad de la unión entre las fibras y la matriz orgánica resultante de la polimerización de la resina curable.

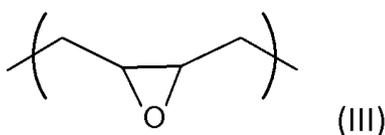
Además, las funciones reactivas que comprenden el prepolímero de polibutadieno epoxidado y el agente reticulante son susceptibles de reaccionar con las funciones reactivas presentes en la superficie de las fibras como resultado de su procedimiento de fabricación y, por lo tanto, de formar enlaces covalentes entre las fibras y la película elastomérica, lo que también contribuirá a mejorar la calidad de la interfaz entre las fibras y la matriz orgánica resultante de la polimerización de la resina curable.

Esto da como resultado un aumento muy significativo de la adherencia entre las fibras de refuerzo y la matriz orgánica que resulta de la polimerización de la resina curable y, por lo tanto, de las propiedades mecánicas transversales de los materiales compuestos formados por estas fibras y esta matriz.

De acuerdo con la invención, el prepolímero de polibutadieno epoxidado comprende preferiblemente al menos dos unidades de repetición seleccionadas de entre las unidades de las siguientes fórmulas (I) y (II):

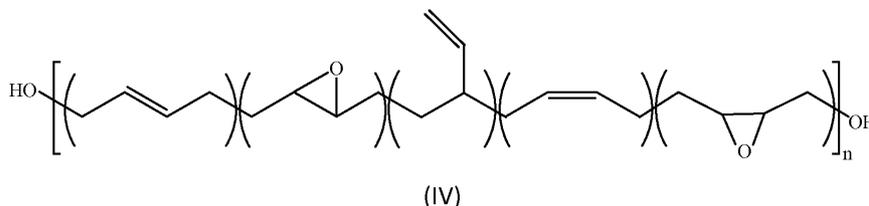


y al menos dos unidades de repetición de la siguiente fórmula (III):



Los prepolímeros de polibutadieno epoxidado de este tipo son, por ejemplo, los prepolímeros comercializados por las sociedades Sartomer y Cray Valley con los nombres comerciales Poly bd™ 600E y Poly bd™ 605E.

Estos prepolímeros corresponden esquemáticamente a la siguiente fórmula (IV):



en la que n corresponde al número de unidades de repetición presentes entre paréntesis y generalmente presentan las siguientes características fisicoquímicas:

- peso molecular (M_n) de aproximadamente 1300;
- peso equivalente de epóxido (EEW) de 400-500 g/mol para Poly bd™ 600E y de 260-330 g/mol para Poly bd™ 605E; y
- viscosidad a 30 °C de 7 Pa.s para Poly bd™ 600E y 22 Pa.s para Poly bd™ 605E.

Como se indicó anteriormente, el agente reticulante comprende al menos dos funciones reactivas, al menos una de las cuales es una función tiol.

5 De acuerdo con la invención, este agente reticulante se puede seleccionar en particular de entre compuestos que comprenden:

- una función de ácido carboxílico y una función tiol tal como, por ejemplo, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico o ácido 16-mercaptohexadecanoico;
- 10 - una función amina no aromática (es decir, no unida a uno o más anillos aromáticos) y una función tiol como, por ejemplo, cisteamina;
- dos funciones de ácido carboxílico y una función tiol tal como, por ejemplo, ácido tiomálico, ácido mercaptosuccínico y ácido dimercaptosuccínico;
- una función de ácido carboxílico, una función amina no aromática y una función tiol como, por ejemplo, cisteína;
- 15 - dos funciones tiol tales como, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol o 1,5-pentanoditiol; o también
- tres funciones tiol tales como, por ejemplo, tetrakis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetrakis (2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris (3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano o tris[2-(3-mercapto propioniloxi)etil] isocianurato.

20 Preferiblemente, el agente reticulante es un compuesto trifuncional, es decir, uno con tres funciones reactivas, en cuyo caso se selecciona ventajosamente de entre compuestos que comprenden dos funciones de ácido carboxílico y una función tiol, como, por ejemplo, ácido mercaptosuccínico y compuestos que comprenden tres funciones tiol tales como, por ejemplo, tetrakis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

25 El catalizador se selecciona ventajosamente de entre el metacrilato de 2-(dimetilamino) etilo, el acrilato de 2-(dimetilamino) etilo, el acrilato de 2-(dietilamino) etilo y el acrilato del acrilato de 3-(dimetilamino) propilo.

De acuerdo con la invención, la composición comprende preferiblemente, en porcentajes de masa, con respecto a su masa total:

- 30 - de 45 a 96 % y más preferiblemente de 55 a 72 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado;
- de 2,5 a 55 % y más preferiblemente de 27 a 45 % de agente reticulante; y
- de 0,1 a 2,2 % de catalizador.

35 Para su aplicación sobre las fibras de refuerzo, la composición de ensimaje de acuerdo con la invención puede estar en forma de una solución.

En este caso, comprende además un disolvente orgánico tal como metiletilcetona, tetrahidrofurano, éter de etilo y metilo, acetato de etilo o una mezcla de los mismos.

40 También en este caso, el prepolímero de polibutadieno epoxidado, el agente reticulante y el catalizador juntos representan, en porcentajes de masa con respecto a la masa total de la composición, de 0,5 a 5 % y, más preferiblemente, de 1 a 3%, mientras que el disolvente orgánico representa, en porcentajes de masa con respecto a la masa total de la composición, del 95 al 99,5 % y, más preferiblemente, del 97 al 99 %.

45 Como alternativa, la composición de ensimaje también puede estar en forma de una emulsión en fase interna (o dispersa) orgánica y de una emulsión en fase externa (o dispersante) acuosa, a fin de limitar el uso de disolventes orgánicos y por lo tanto, para preservar, en la medida de lo posible, la seguridad de las personas que puedan preparar o utilizar esta composición de ensimaje, así como del medio ambiente.

50 En este caso:

- o el agente reticulante es un compuesto soluble en disolventes orgánicos, como lo son, por ejemplo, los compuestos con tres funciones tiol, tales como el tetrakis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, y entonces la fase interna orgánica comprende preferiblemente un disolvente orgánico inmiscible en agua que contiene el prepolímero de polibutadieno epoxidado, el agente reticulante y el catalizador, mientras que la fase externa acuosa comprende preferiblemente agua que contiene un tensioactivo (o surfactante);
- 55 - o el agente reticulante es un compuesto insoluble o poco soluble en disolventes orgánicos, como es el caso, por ejemplo, de los compuestos con dos funciones de ácido carboxílico y una función tiol, tales como el ácido mercaptosuccínico, y entonces la fase interna orgánica comprende preferiblemente un disolvente orgánico, inmiscible con agua, que contine el prepolímero de polibutadieno epoxidado, mientras que la fase externa acuosa comprende preferiblemente agua que contine el agente reticulante, el catalizador y un tensioactivo.
- 60

Preferiblemente, el disolvente orgánico presente en la emulsión es acetato de etilo.

65

También preferiblemente, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico tal como, por ejemplo, el diacrilato de poli(etilenglicol), o aniónico tal como, por ejemplo, el dodecil sulfato de sodio (o lauril sulfato de sodio) o lauril sulfato de amonio.

- 5 Más preferiblemente, la masa de la fase interna orgánica representa de 1 a 6 % y más preferiblemente de 1 a 3 % de la masa de la fase externa acuosa.

10 Dicha emulsión se puede obtener en particular añadiendo una solución que comprenda, según corresponda, tanto el prepolímero de polibutadieno epoxidado cini el agente reticulante y el catalizador, o solo el prepolímero de polibutadieno epoxidado, en el disolvente orgánico inmiscible en agua, hasta una solución acuosa que comprende, según corresponda, solo el agente tensioactivo, tanto el agente reticulante como el catalizador y el tensioactivo, en agua, y sometiendo el conjunto a agitación vigorosa, por ejemplo, mecánica o por ultrasonidos.

15 La emulsión así obtenida es estable y tiene gotas, formadas por el prepolímero de polibutadieno epoxidado, el agente reticulante y el catalizador en el caso de que el agente reticulante y el catalizador estén presentes en la fase interna orgánica, o solo por el prepolímero de polibutadieno epoxidado en el caso de que el agente reticulante y el catalizador estén presentes en la fase externa acuosa, y el mayor número de los cuales tiene generalmente un diámetro medio (o un diámetro equivalente) que varía de 50 nm a 200 nm.

20 Cualquiera que sea la forma en que esté presente la composición de ensimaje (solución o emulsión), el ensimaje de las fibras de refuerzo con esta composición es extremadamente simple de implementar.

25 De hecho, es suficiente con remojar las fibras, por ejemplo, mediante un rodillo de entintado, en un baño que consiste en la composición de ensimaje de acuerdo con la invención durante el tiempo requerido para obtener la deposición de una capa sobre la superficie de las fibras que representa generalmente del 0,5 al 1,5 % en masa de la masa de las fibras, luego sometiendo a las fibras, después de retirarlas del baño de ensimaje, a un tratamiento térmico, por ejemplo, a una temperatura de 60 °C a 180 °C y durante un período que oscila entre 0,3 y 3 horas, dependiendo del tipo de prepolímero de polibutadieno epoxidado utilizado, para obtener la formación de una película elastomérica homogénea sobre la superficie de las fibras por polimerización/reticulación de este prepolímero.

30 La invención también tiene por objeto un procedimiento de esimaje de fibras de refuerzo, que se caracteriza por comprender la aplicación de al menos una capa de una composición de ensimaje tal como se ha descrito anteriormente sobre una superficie de las fibras y luego el tratamiento térmico de la capa así aplicada.

35 En este procedimiento, la aplicación de al menos una capa de la composición de ensimaje y el tratamiento térmico que se aplica a esta capa se puede llevar a cabo, en particular, tal como se describe anteriormente.

40 La invención tiene por objeto, además, fibras de refuerzo, que comprenden un ensimaje y que se caracterizan porque el ensimaje se forma aplicando al menos una capa de una composición de ensimaje tal como se describe anteriormente sobre la superficie de las fibras y luego el tratamiento térmico de la capa así aplicada.

45 Las fibras de refuerzo así ensimadas pueden usarse inmediatamente en la fabricación de piezas de materiales compuestos, o almacenarse para su uso posterior o empaquetarse, por ejemplo, en forma de esterillas preimpregnadas, para su entrega a los fabricantes de piezas de materiales compuestos. De hecho, la invención puede ser implementada tanto por los fabricantes de fibras de refuerzo como por sus usuarios.

Según una realización preferida de la invención, las fibras de refuerzo son fibras de carbono.

50 Sin embargo, también puede ser fibras de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de grafito, fibras metálicas, fibras de poli(p-fenileno benzobisoxazol), fibras de aramida, fibras de polietileno, fibras de boro, fibras de carburo de silicio, fibras naturales (por ejemplo, fibras de lino, cáñamo o bambú) y mezclas de fibras de diferentes tipos, por ejemplo carbono/vidrio, carbono/aramida, etc.

55 Además, las fibras de refuerzo pueden presentarse en diferentes formas, tales como hilos cortados, fibras trituradas, esterillas de filamentos continuos, esterillas de filamentos cortados, laminados (también llamadas "rovings" en inglés), telas, tejidos de punto, fieltros, etc., o en forma de complejos fabricados por asociación de diferentes tipos de materiales planos.

60 La invención también tiene por objeto un procedimiento para mejorar la adherencia de las fibras de refuerzo a una matriz orgánica que forma con las fibras una pieza de un material compuesto, pieza que se se obtiene mediante la puesta en contacto de las fibras con una resina curable mediante polimerización por transferencia de cadena, y luego polimerización de la resina, procedimiento que se caracteriza por comprender, antes de que las fibras hayan sido puestas en contacto con la resina, un ensimaje de las fibras mediante la aplicación de al menos una capa de una composición de ensimaje tal como se ha descrito anteriormente sobre una superficie de las fibras y luego el tratamiento térmico de la capa así aplicada.

65

La invención también tiene por objeto un procedimiento para fabricar una pieza de un material compuesto que comprende fibras de refuerzo en una matriz orgánica, procedimiento que comprende poner las fibras de refuerzo en contacto con una resina que curable mediante polimerización por transferencia de cadena y la polimerización de la resina, y que se caracteriza por comprender, además, antes de que las fibras hayan sido puestas en contacto con la resina, un snaimaje de las fibras mediante la aplicación de al menos una capa de una composición de ensimaje tal como se ha descrito anteriormente sobre una superficie de las fibras y el tratamiento térmico de la capa así aplicada.

De nuevo, en los procedimientos anteriores, las fibras de refuerzo son preferiblemente fibras de carbono.

Con respecto a la resina curable, puede seleccionarse de entre todas las resinas aptas para endurecimiento mediante un mecanismo de polimerización por transferencia de cadena, ya sea bajo el efecto del calor o bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante.

Sin embargo, por las razones expuestas anteriormente, la resina curable se selecciona preferiblemente entre resinas polimerizables por radiación luminosa o ionizante y, en particular, entre los poliésteres, los epóxidos (tales como los epóxidos de tipo diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA), los epoxi (met) acrilatos (también conocidos como ésteres de vinilo o ésteres de epoxivinilo, tales como los di (met) acrilatos de DGEBA), los (met) acrilatos con un núcleo de uretano, las bismaleimidias, los elastómeros, las siliconas, siendo los epoxi (met) acrilatos particularmente preferidos en el caso de que la pieza de material compuesto esté destinada a aplicaciones espaciales o aeronáuticas.

Huelga decir que la fabricación de la pieza de material compuesto se puede llevar a cabo de acuerdo con todas las técnicas conocidas por los expertos en la materia de los materiales compuestos, como por ejemplo, el moldeo por bobinado de filamentos, el moldeo por proyección simultánea, moldeo en vacío, el moldeo por inyección de resina a baja presión (o RTM por "*Resin Trasnsfert Molding*"), el moldeo por prensado en frío, por "vía húmeda", a baja presión, el moldeo por compresión de esterillas preimpregnadas (o SMC por "*Sheet Molding Compound*") o también el moldeo por pultrusión.

Además de las ventajas mencionadas anteriormente, la invención también tiene las ventajas de ser aplicable a muchos tipos de fibras de refuerzo utilizadas en la fabricación de materiales compuestos (fibras largas, fibras semi largas, fibras cortas, fibras oxidadas, fibras ya ensimadas por sus proveedores, etc.), para utilizar solo productos disponibles comercialmente y poder implementarse a costes compatibles con la explotación a escala industrial.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor al leer la descripción adicional que sigue y que se refiere a las figuras adjuntas.

Por supuesto, esta descripción adicional se proporciona a modo de ilustración de la invención y no constituye una limitación de la misma.

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1A y 1B ilustran los efectos de diversos aditivos sobre la conversión en polímero de un monómero de acrilato por polimerización por radicales, iniciada por radiación ionizante, tal como se aprecia por cromatografía de exclusión estérica; la figura 1A muestra el efecto sensibilizador de un aditivo con función tiol, el dodecanotiol-1 (—◆—), mientras que la figura 1B muestra el efecto inhibitorio de dos aditivos con función hidroxilo, el fenol (—◆—) y el 9-fenantrol (—▲—), y de un aditivo con función amina, el 1-aminopireno (—■—); en cada una de estas figuras, la línea de puntos corresponde a la conversión del polímero del monómero de acrilato en ausencia de aditivo.

Las figuras 2A, 2B y 2C ilustran los efectos beneficiosos del uso de una composición de ensimaje según la invención sobre la adherencia entre un sustrato y una matriz orgánica obtenida por polimerización por radicales de un monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado; las figuras 2A y 2B corresponden a los resultados de la prueba de adherencia obtenidos para dos sustratos que consisten en láminas de carbono, tratadas con composiciones de encolado de acuerdo con la invención, mientras que la figura 2C corresponde al resultado de una prueba de adherencia que se ha obtenido para un sustrato que también consiste en una lámina de carbono, pero sin tratar.

La figura 3 ilustra la distribución numérica del diámetro medio, expresado en nm, de las gotas de una composición de ensimaje según la invención en forma de una emulsión de fase externa acuosa, según se determina a partir de tres mediciones realizadas por dispersión dinámica de la luz.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PARTICULARES

Ejemplo 1: Demostración del efecto sensibilizador de un aditivo con función tiol sobre la polimerización por radicales de un monómero de acrilato bajo radiación ionizante

El efecto sensibilizador de un aditivo con función tiol sobre la polimerización por radicales de un monómero de acrilato, iniciado por radiación ionizante, se demuestra mediante pruebas que consisten en:

- mezclar acrilato de n-butilo (ABu) con dodecanotiol-1 a 0,5, 1, 2, 5 y 10 % en masa, con respecto a la masa total de las mezclas;
- someter las mezclas resultantes a radiación ionizante (ionización por haz de electrones) a una dosis de 50 kGy en una sola pasada; y
- 5 - determinar, para cada mezcla así sometida a esta radiación ionizante, el grado de conversión del acrilato de n-butilo en poli(acrilato n-butilo) por cromatografía de exclusión estérica (CEE).

La CEE se lleva a cabo por medio de un sistema PL-GPC 50 Plus, asociado con un inyector automático PL-ASRT (Polymer Laboratories, Varian Incorporated). El detector utilizado es un refractómetro diferencial (RI). El sistema de CEE consta de tres columnas (PLgel 5 µm Mixed-C, 300 x 7.5 mm) en serie. También incluye una precolumna (PLgel 5 µm Guard, 50 x 7,5 mm), que lleva la longitud total de la columna a 950 mm durante un tiempo de análisis de 38 minutos. El tetrahidrofurano se utiliza como disolvente con un caudal de 1 ml/min, el volumen de inyección es de 100 µl y la temperatura del horno es de 35 °C. Las muestras se toman en recipientes de 4 ml y se diluyen a una concentración de aproximadamente 1 mg/ml. Las soluciones así obtenidas se filtran en filtros Millipore™ (diámetro de poro: 0,20 µm).

El grado de conversión, denominado π , del acrilato de n-butilo en poli (acrilato de n-butilo) se determina por medio de una calibración de la cromatografía con soluciones que contienen masas de poli (acrilato de n-butilo) y masas de acrilato de n-butilo conocidas.

Para una muestra, corresponde a la relación de la masa de poli (acrilato de n-butilo), denominada m_{pABu} , presente en esta muestra a la masa total de poli (acrilato de n-butilo) y acrilato de n-butilo, denominada m_{ABu} , presente en la misma muestra:

$$\pi = \frac{m_{pABu}}{m_{pABu} + m_{ABu}}$$

Los resultados de estas pruebas se ilustran en la figura 1A que muestra la variación de la tasa de conversión π en función del contenido en masa de dodecanotiol-1 (—◆—) y el obtenido en ausencia de aditivo (línea discontinua).

Esta figura muestra que se observa un efecto sensibilizador del dodecanotiol-1 sobre la polimerización por radicales del acrilato de n-butilo tras la adición de una cantidad muy pequeña de este tiol (0,5 % en masa) y que la conversión del monómero en polímero se duplica, con respecto a la que se da en ausencia de aditivo, para un contenido de masa de dodecanotiol-1 del 10 %.

A modo de comparación, la figura 1B ilustra los resultados obtenidos durante pruebas que se llevaron a cabo como las anteriores, pero utilizando como aditivos, fenol (—◆—), 9-fenantrol (—▲—) y 1-aminopireno (—■—) al 1,2 y 5 % en masa y sometiendo las mezclas de acrilato de n-butilo/aditivo a una dosis de radiación ionizante de 10 kGy. De nuevo, esta figura representa la evolución de la tasa de conversión del acrilato de n-butilo en poli (acrilato de n-butilo) en función del contenido en masa de fenol (—◆—), 9-fenantrol (- ▲ -) y 1-aminopireno (- ■ -), así como el obtenido en ausencia de aditivo (línea de puntos).

Esta figura muestra que los aditivos con función hidroxilo como el fenol y el 9-fenantrol, o con amina aromática como el 1-aminopireno, tienen, al contrario que un aditivo con función tiol como el dodecanotiol-1, un efecto altamente inhibitorio sobre la conversión del acrilato de n-butilo en poli (acrilato de n-butilo) y en contenidos en masa tan bajos como el 1 %, siendo este efecto inhibitorio particularmente pronunciado para el 9-fenanthrol y el 1-aminopireno.

Ejemplo 2: Demostración de los efectos beneficiosos del uso de una composición de ensimaje según la invención sobre la adherencia entre un sustrato y una matriz orgánica.

50 2.1 - A escala macroscópica:

Dos láminas de carbono (sociedad Goodfellow, referencia C 000440/13), en lo sucesivo denominadas láminas 1 y 2, se tratan con una composición de ensimaje según la invención que comprende:

- 55 - en el caso de la lámina 1: el prepolímero Poli bd™ 605E de la sociedad Sartomer como prepolímero de polibutadieno epoxidado, el ácido mercaptosuccínico como agente reticulante, el metacrilato de 2- (dimetilamino) etilo como catalizador, en las siguientes proporciones en masa: 71,7 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado, 26,9 % de agente reticulante y 1,4 % de catalizador, todo en solución a un nivel de 1 a 2 % en masa del tetrahidrofurano; y
- 60 - en el caso de la lámina 2: los mismos componentes que los indicados anteriormente con la excepción del agente reticulante que es el tetrakis (3-mercapto-propionato) de pentaeritritol, en las siguientes proporciones en masa: 61,7 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado, 37,7 % de agente reticulante y 0,6 % de catalizador, todo en solución a un nivel de 1 a 2% en peso del tetrahidrofurano.

Las láminas 1 y 2 se sumergen en la composición de ensimaje, y luego se retiran de la composición y se someten a un tratamiento térmico (100 °C durante 1 hora) para inducir la polimerización/reticulación del prepolímero de polibutadieno epoxidado y, por lo tanto, la formación de una película elastomérica sobre su superficie.

5 Luego, se deposita una resina de monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado (sociedad UCB Chemicals, referencia EB600) en la parte superior de las láminas 1 y 2 y en la parte superior de una tercera lámina de carbono, que está destinada a servir de lámina de referencia y que no ha sido tratada con una composición de ensimaje según la invención. En todos los casos, la resina se extiende, utilizando un filmógrafo en espiral, en una capa de 20
10 μm de espesor, para cubrir toda la superficie de las láminas. La resina se polimeriza por vía radicalaria bajo haces de electrones mediante un acelerador de electrones de baja energía (145 keV) del tipo Application Development Unit (sociedad Advanced Electron Beams). La dosis total aplicada es de 150 kGy.

Las láminas 1, 2 y la lámina de referencia se someten a ensayos de adherencia que se llevan a cabo de acuerdo con la norma ISO 2409.

15 Estos ensayos, que permiten evaluar el nivel de adherencia de un recubrimiento sobre un sustrato, se basan en el llamado procedimiento "por enrejado" que consiste en realizar una incisión en este recubrimiento con un peine compuesto por 11 dientes separados entre sí a 1 mm de distancia (compañía Braive-Instrument, referencia 1540) para obtener una superficie de rejilla. El enrejado se obtiene aplicando una presión uniforme sobre el peine y
20 haciendo dos incisiones a 90°. Las partes desmontables, que son partes con los movimientos de incisión, se retiran mediante una cinta adhesiva (Tesa™ 4120) que se aplica empujando con un dedo sobre la superficie de la rejilla y luego se retira rápidamente en un ángulo lo más cercano posible 180°. El nivel de adherencia del recubrimiento sobre el sustrato se evalúa comparándolo con imágenes representativas del grado de degradación del recubrimiento y referenciado por los valores ISO.

25 Los resultados de los ensayos de adherencia así realizados se ilustran en las figuras 2A, 2B y 2C, correspondiendo la figura 2A a la lámina 1, la figura 2B a la lámina 2 y la figura 2C a la lámina de referencia.

30 Como se muestra en estas figuras, las láminas tratadas con una composición de ensimaje según la invención (figuras 2A y 2B) tienen una fuerte adherencia a la resina curada (con una clasificación ISO medida de 0), independientemente del agente reticulante con función tiol usado, en contraste con la lámina de referencia (figura 2C) para la cual se observa deslaminación de la resina y se obtiene una clasificación ISO de 5.

35 2.2 - Sobre los materiales compuestos:

Dos familias de materiales compuestos, en lo sucesivo denominadas familias 1 y 2, se preparan tratando las fibras de carbono (sociedad Toho Tenax Europe, referencia IMS 5001 24k) con composiciones de ensimaje de acuerdo con la invención, y luego impregnando las fibras de carbono tratadas de este modo de una resina de monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado (sociedad UCB Chemicals, referencia EB600) y sometiendo esta resina a
40 polimerización por radicales bajo haces de electrones.

Las fibras de carbono utilizadas son fibras de módulo intermedio ex-PAN, no ensimadas pero que han sido sometidas a un tratamiento de oxidación electrolítica de superficie durante su fabricación.

45 En el caso de la familia 1 de compuestos, las fibras de carbono se tratan con composiciones de ensimaje que comprenden el prepolímero Poly bd™ 605E de la sociedad Sartomer como prepolímero de polibutadieno epoxidado, el ácido mercaptosuccínico como agente reticulante y el metacrilato de 2- (dimetilamino) etilo como catalizador, estando todo en solución a un nivel de 1 a 2 % en masa en el éter de etilo y metilo. Se utilizan tres tipos de composiciones de ensimaje, que difieren solo en las proporciones en masa de sus constituyentes, a saber:

- 50
- composición A1: 79 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado; 20 % de agente reticulante y 1 % de catalizador;
 - composición B1: 71,7 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado; 26,9 % de agente reticulante y 1,4 % de catalizador;
 - 55 - composición C1: 65,5 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado; 32,8 % de agente reticulante y 1,7 % de catalizador.

60 En el caso del compuesto 2, las fibras de carbono se tratan con composiciones de ensimaje que comprenden los mismos constituyentes que los indicados anteriormente con la excepción del agente reticulante que es el tetrakis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. De nuevo en este caso, se usan tres tipos de composiciones de ensimaje, que difieren solo en las proporciones en masa de sus constituyentes, a saber:

- 65
- composición A2: 70,7 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado; 28,8 % de agente reticulante y 0,5 % de catalizador;
 - composición B2: 61,7 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado; 37,7 % de agente reticulante y 0,6 % de catalizador;

- composición C2: 54,7 % de prepolímero de polibutadieno epoxidado; 44,6 % de agente reticulante y 0,7 % de catalizador.

5 En todos los casos, las composiciones de ensimaje se aplican a las fibras de carbono por medio de un dispositivo de tipo de cadena que se va a impregnar. Los cables de fibra de carbono se desenrollan y se llevan a un soporte de impregnación por medio de un sistema de poleas. El soporte contiene una bandeja de impregnación en la que se coloca un rodillo de tinta que se baña en una de las composiciones de ensimaje. Después de la impregnación con esta composición, las fibras de carbono se rebobinan alrededor de un rodillo en blanco. La tasa de masa de la composición de ensimaje depositada sobre la superficie de cada fibra de carbono es de $0,8 \pm 0,3$ %.

10 Luego, las fibras de carbono se someten a un tratamiento térmico ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora) para inducir la polimerización/reticulación del prepolímero de polibutadieno epoxidado y, por lo tanto, la formación de una película elastomérica sobre su superficie.

15 Luego se impregnan con la resina de monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado usando el mismo dispositivo para impregnar que el que se usó previamente para aplicar las composiciones de ensimaje. La tasa de masa de impregnación de las fibras de carbono con la resina es de 39 ± 3 %.

20 Los compuestos se preparan a partir de los pliegues de las fibras bobinadas así impregnadas y se ensamblan de modo que estas fibras estén todas orientadas en la misma dirección (placa unidireccional). El ensamblaje de los pliegues se realiza siguiendo un ciclo que comprende etapas de drapeado, compactación y montaje de los pliegues. La compactación se lleva a cabo utilizando una bolsa de vacío para eliminar al máximo las porosidades debidas al drapeado. El ciclo de compactación se lleva a cabo siguiendo un tratamiento térmico de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Las placas así obtenidas se dejan en las "bolsas de vacío" para llevar a cabo la polimerización de la resina bajo haces de electrones. Esta polimerización se lleva a cabo utilizando un acelerador de electrones de alta energía (10 MeV) del tipo Circe™ II. La dosis total aplicada es de 100 kGy por 2 pasajes a 50 kGy.

25 En cada familia de compuestos, una parte de los compuestos se somete a un denominado tratamiento post-cocción que consiste en un tratamiento térmico a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora.

30 Los materiales compuestos de referencia se preparan en paralelo de la misma manera que se describió anteriormente, pero utilizando fibras de carbono que no hayan sido tratadas previamente con una composición de ensimaje según la invención.

35 Cada uno de los compuestos de las familias 1 y 2 y de referencia se somete a ensayos en flexión de 3 puntos en la dirección transversal según la norma NF EN 2746, mediante una máquina de ensayo Instron 5566A equipada con un sensor de fuerza 10 kN.

40 Los resultados de estos ensayos se presentan en la siguiente Tabla I.

Tabla I

Compuestos		Sigma 2 en flexión transversal (MPa)
Compuestos de referencia		20 - 26
Compuestos de la familia 1	Sin post cocción	39 - 43
	Con post cocción	49 - 60
Compuestos de la familia 2	Sin post cocción	46 - 54
	Con post cocción	51 - 64

45 Esta tabla muestra que los materiales compuestos que comprenden fibras de carbono que han sido tratados con una composición de ensimaje según la invención tienen una resistencia a la flexión transversal significativamente mejorada en comparación con la de un material compuesto que comprende fibras tratadas, especialmente porque estos materiales compuestos han sido sometidos a un tratamiento de post-cocción.

Ejemplo 3: Preparación de una composición de ensimaje según la invención en forma de una emulsión de fase interna orgánica y fase externa acuosa

50 Se obtiene una composición de ensimaje según la invención en forma de una emulsión de fase interna orgánica y fase externa acuosa siguiendo el siguiente procedimiento.

55 Se prepara una solución que comprende 1 g del prepolímero Poly bd™ 605E de la sociedad Sartomer en 10 ml de acetato de etilo.

Se prepara en paralelo una solución de 1 g de tetrakis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol en 3 ml de acetato de etilo y 5 % en moles, con respecto al número de moles de tetrakis (3-mercaptopropionato de pentaeritritol, de metacrilato de 2 (dimetilamino) etilo.

5 Las dos soluciones verdaderas así obtenidas se mezclan y la mezcla resultante se añade gradualmente a 40 ml de una solución que contiene 2 % en masa de dodecilsulfato de sodio en agua.

Luego, el conjunto se emulsiona mediante un homogeneizador de tipo rotor-estator que se utiliza a una velocidad de rotación de 24.000 rpm durante dos minutos.

10 La emulsión así obtenida se somete a un análisis de dispersión dinámica de luz (DLS, por "*Dynamic Light Scattering*") para medir el tamaño de las gotas presentes en esta emulsión.

15 Los resultados de este análisis se ilustran en la figura 3, que muestra la distribución numérica del diámetro medio (o diámetro equivalente), expresado en nm, de las gotas de la emulsión según lo determinado a partir de tres mediciones por DLS.

20 Muestran que la población de gotas de mayor tamaño tiene un diámetro medio de 122,4 nm. El diámetro medio de la población de las gotas de tamaño mayoritario, por lo tanto, está en el intervalo esperado de 50 a 150 nm. Las gotas más pequeñas tienen un diámetro medio de 68 nm y representan menos del 1 % de las gotas presentes en la emulsión. Asimismo, como máximo el 1 % de las gotas tiene un diámetro medio superior a 550 nm.

25 Por lo tanto, la emulsión está compuesta principalmente por gotas que permiten tener una emulsión estable y está compuesta enteramente por gotas que permiten obtener la formación de una película elastomérica homogénea sobre la superficie de un sustrato.

La estabilidad de la emulsión se confirma mediante un ensayo de envejecimiento acelerado que consiste en someterla a centrifugación a una velocidad de rotación de 1000 rpm durante 5 minutos y al final del cual no se observa demulsificación.

30

Referencias citadas

[1] Solicitud de patente japonesa n.º 3-076869

[2] Solicitud de patente europea n.º 1484 435

35 [3] Solicitud de patente europea n.º 0 640 702

[4] Patente japonesa n.º 2002-327374

[5] Solicitud de patente europea n.º 1 924 727

[6] Solicitud de patente europea n.º 2 099 849

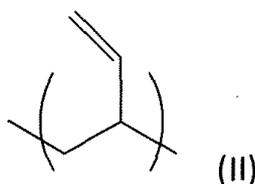
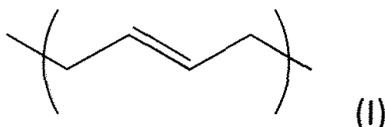
40

REIVINDICACIONES

1. Composición de ensamaje para fibras de refuerzo, **caracterizada por que** comprende:

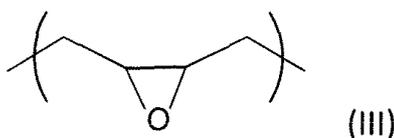
- 5
- un prepolímero de polibutadieno que comprende al menos dos funciones epoxi;
 - un agente reticulante que comprende al menos dos funciones reactivas, al menos una de las cuales es una función tiol; y
 - un catalizador que comprende al menos una función amina terciaria.

10 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el prepolímero de polibutadieno comprende al menos dos unidades repetitivas elegidas de las unidades de las siguientes fórmulas (I) y (II) a continuación:



15

y al menos dos unidades repetitivas de la siguiente fórmula (III):



20

3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizada por que** el agente reticulante se selecciona de entre compuestos que comprenden una función de ácido carboxílico y una función de tiol, una función de amina no aromática y una función de tiol, dos funciones de ácido carboxílico y una función tiol, una función de ácido carboxílico, una función de amina no aromática y una función tiol, dos funciones tiol o tres funciones tiol.

25

4. Composición según la reivindicación 3, **caracterizada por que** el agente reticulante se selecciona de entre compuestos que comprenden dos funciones de ácido carboxílico y una función de tiol, o tres funciones de tiol, y, preferiblemente, de ácido tiomálico, ácido mercaptosuccínico, ácido dimercaptosuccínico, tetrakis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetrakis- (2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris (3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y tris[2-(3-mercaptopropioniloxi)etil] isocianurato.

30

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el catalizador se selecciona de entre metacrilato de 2-(dimetilamino) etilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, acrilato de 2- (dielamino) etilo y acrilato de 3-(dimetilamino) propilo.

35

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** comprende en porcentajes en masa respecto de la masa total de la composición:

- 40
- de 45 a 96 % de prepolímero de polibutadieno;
 - de 2,5 a 55 % de agente reticulante; y
 - de 0,1 a 2,2 % de catalizador.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** está en forma de una solución y comprende además un disolvente orgánico, que se selecciona, preferiblemente, de entre metiletilcetona, tetrahidrofurano, éter de etilo y de metilo, acetato de etilo y mezclas. en esto.

45

8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada por que** el prepolímero de polibutadieno, el agente reticulante y el catalizador juntos representan, en porcentajes de masa basados en la masa total de la composición, de 0,5 a 5 %, mientras que el disolvente orgánico representa, en porcentajes de masa basados en la masa total de la composición, de 95 a 99,5 %.

50

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** está en forma de una emulsión con una fase interna orgánica y una fase externa acuosa.

10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada por que**:

- la fase interna orgánica comprende el prepolímero de polibutadieno, el agente reticulante y el catalizador en un disolvente orgánico inmiscible en agua, mientras que la fase externa acuosa comprende un tensioactivo en agua;

5 o
- la fase interna orgánica comprende el prepolímero de polibutadieno en un disolvente orgánico inmiscible en agua, mientras que la fase externa acuosa comprende el agente reticulante, el catalizador y un tensioactivo en agua.

10 11. Procedimiento de ensimaje de fibras de refuerzo, **caracterizado por que** comprende la aplicación de al menos una capa de una composición de ensimaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre una superficie de las fibras y el posterior tratamiento térmico de la capa así aplicada.

15 12. Procedimiento para mejorar la adherencia de las fibras de refuerzo a una matriz orgánica que forma con las fibras una pieza de un material compuesto, obteniéndose la pieza mediante la puesta en contacto de las fibras con una resina curable mediante polimerización por transferencia de cadena, seguido de la polimerización de la resina, **caracterizado por que** comprende, antes de la puesta en contacto de las fibras con la resina, un ensimaje de las fibras por aplicación de al menos una capa de una composición de ensimaje de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre una superficie de las fibras y el posterior tratamiento térmico de la capa así aplicada.

20 13. Procedimiento de fabricación de una pieza de un material compuesto que comprende fibras de refuerzo en una matriz orgánica, que comprende poner las fibras de refuerzo en contacto con una resina curable mediante polimerización por transferencia de cadena y polimerizar la resina, **caracterizado por que** además comprende, antes de la puesta en contacto de las fibras con la resina, un ensimaje de las fibras por aplicación de al menos una
25 capa de una composición de ensimaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre una superficie de las fibras y el posterior tratamiento térmico de la capa así aplicada.

30 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** las fibras de refuerzo son fibras de carbono.

35 15. Procedimiento según una cualquiera de las afirmaciones 12 a 14, **caracterizado por que** la resina curable se selecciona de entre poliésteres, epóxidos, epoxi (met) acrilatos, (met) acrilatos con un núcleo de uretano, bismaleimidias, elastómeros y siliconas.

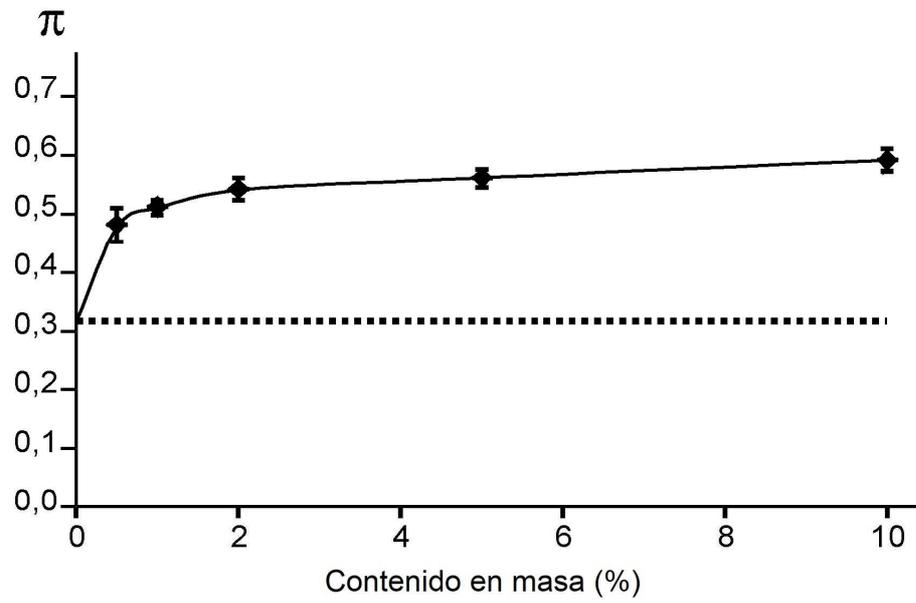


FIG. 1A

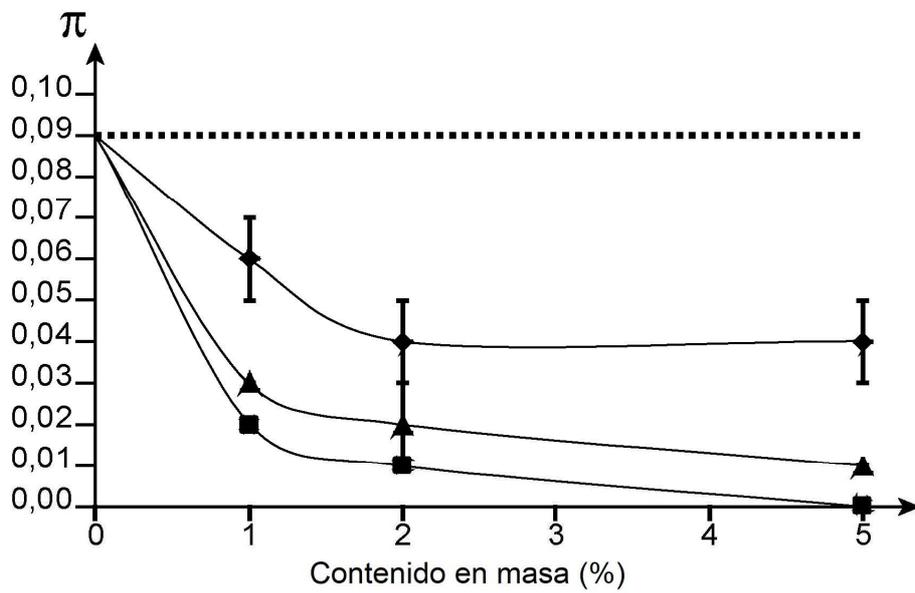


FIG. 1B

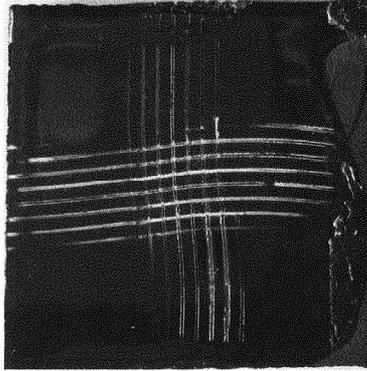


FIG. 2A

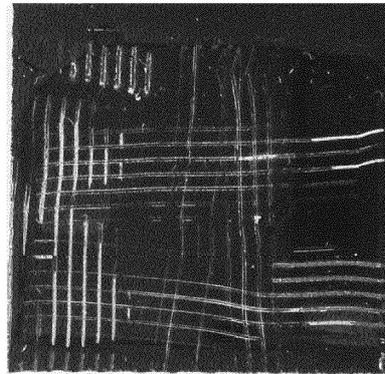


FIG. 2B

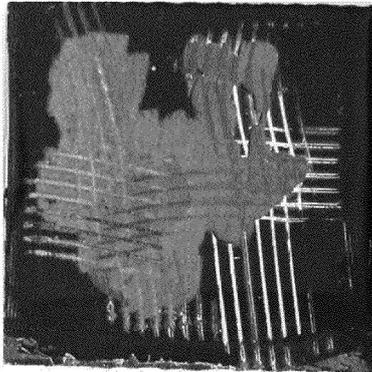


FIG. 2C

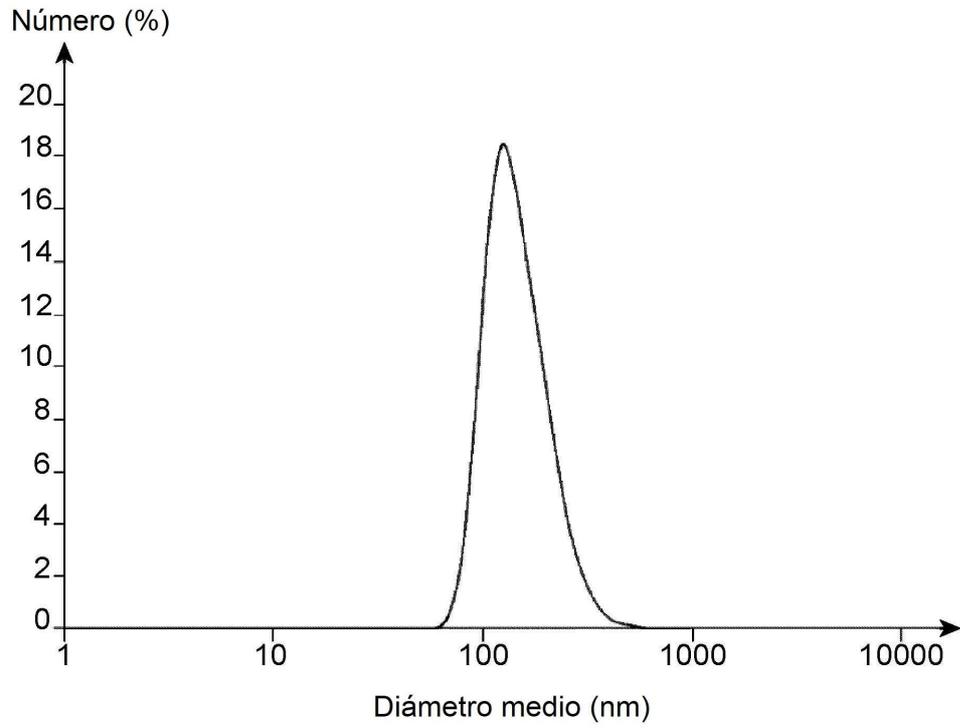


FIG. 3