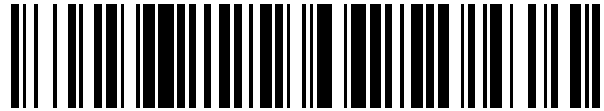


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 924**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2014 PCT/IB2014/067428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15114427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2014 E 14833291 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3099732**

54 Título: **Material compuesto de fibra**

30 Prioridad:

31.01.2014 US 201461934303 P

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

30.04.2020

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL y
EIJIN CARBON EUROPE GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HUIJS, FRANCISCUS MARIA y
MILOSKOVSKA, ELENA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 757 924 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

Material compuesto de fibra.

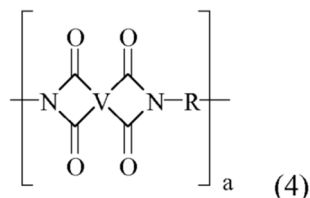
5 **Antecedentes**

En muchas aplicaciones diferentes existe la necesidad de materiales termoplásticos que combinen alta resistencia y bajo peso. Para satisfacer estas necesidades, se han desarrollado plásticos reforzados con fibra. Una clase especial son los plásticos reforzados con fibra de carbono que combinan una resistencia muy alta con la baja densidad de los materiales orgánicos. Aunque estos materiales ofrecen una resistencia muy alta, existe una necesidad continua de materiales de mayor resistencia.

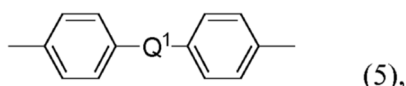
Los documentos US 2012/123053 A1 y CN 103103774 A dan a conocer materiales compuestos que comprenden una matriz que comprende una polieterimida y fibras aprestadas con resina epoxi.

15 **Breve descripción**

En la presente memoria se describe un material compuesto que comprende una matriz que comprende un material polimérico termoplástico; y por lo menos una fibra aprestada seleccionada de entre el grupo que consiste en fibras aprestadas con polieterimida, fibras aprestadas con resina epoxi, y combinaciones de las mismas, en el que la fibra está incrustada en la matriz, en el que el material polimérico comprende una polieterimida de fórmula (4):



25 en la que a es más de 1, el grupo V en la fórmula (4) es (a) un grupo monocíclico y policíclico saturado, insaturado o aromático que presenta de 5 a 50 átomos de carbono, sustituido con un grupo éter; (b) un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono sustituido con un grupo éter, o una combinación de (a) y (b), el grupo R es (a) grupos hidrocarbonados aromáticos que presentan de 6 a 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos; (b) grupos alquilenos de cadena lineal o ramificada que presentan de 2 a 20 átomos de carbono; (c) grupos cicloalquilenos que presentan de 3 a 20 átomos de carbono, o (d) grupos divalentes de fórmula (5):



35 en la que Q¹ comprende -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- en los que y es un número entero desde 1 hasta 5 y además en el que la polieterimida está encaperuzada en el extremo con para-cumilfenol, una amina alifática o una amina aromática y/o presenta un contenido de grupos hidroxilo mayor de o igual a 100 ppm y menor de o igual a 600 ppm.

40 Además, en la presente memoria se describe un material compuesto que comprende una matriz de polieterimida y por lo menos una fibra de carbono aprestada seleccionada de entre el grupo que consiste en fibras de carbono aprestadas con polieterimida, fibras de carbono aprestadas con resina epoxi, y combinaciones de las mismas. Dicha por lo menos una fibra de carbono aprestada está incrustada en la matriz de polieterimida.

45 Las características descritas anteriormente y otras se ejemplifican mediante las siguientes figuras y la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

50 Se hace referencia a continuación a las figuras, que son formas de realización ejemplificativas, y en las que los elementos iguales están numerados igual.

La figura 1 es una fotografía de una fibra de carbono incrustada en una gotita de polímero termoplástico.

55 La figura 2 es una fotografía de un dispositivo de prueba de microtensión utilizado para la prueba de extracción de única fibra.

La figura 3 es un diagrama que ilustra datos de la prueba de microtensión que representa la fuerza, en función

del desplazamiento de la fibra, requerida para extraer la única fibra de carbono del material compuesto de única fibra.

Las figuras 4 y 5 son gráficos que representan los datos de los ejemplos.

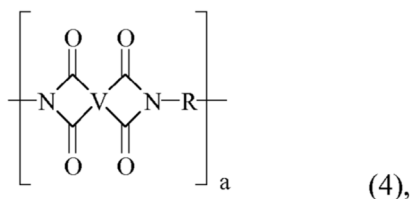
Descripción detallada

La resistencia al cizallamiento interfacial entre las fibras y la matriz es un factor crucial para obtener materiales compuestos con excelentes propiedades mecánicas. La resistencia al cizallamiento interfacial se utiliza para estimar la adhesión interfacial en cada sistema de fibra-matriz que depende en gran medida de la química del apresto de las fibras y de la composición química de la matriz. Por tanto, se espera que químicas compatibles den como resultado una adhesión interfacial más fuerte y, por tanto, excelentes propiedades mecánicas del material compuesto.

En la presente memoria se describe un material compuesto que comprende una matriz que comprende un material polimérico; y por lo menos una fibra aprestada seleccionada de entre el grupo que consiste en fibras aprestadas con polieterimida, fibras aprestadas con resina epoxi, y combinaciones de las mismas. La por lo menos una fibra aprestada está incrustada en la matriz que comprende una polieterimida.

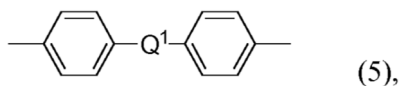
La polieterimida se selecciona de entre homopolímeros de polieterimida, por ejemplo, polieterimidias, copolímeros de polieterimida, por ejemplo, polieterimida-sulfonas, y combinaciones de los mismos. Las polieterimidias incluyen, pero no se limitan a, polímeros conocidos, tales como los vendidos por SABIC Innovative Plastics con las marcas Ultem*, Extem* y Siltem* (marca comercial de SABIC Innovative Plastics IP B.V.).

En una forma de realización, las polieterimidias son de fórmula (4):



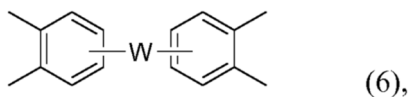
en la que a es más de 1, por ejemplo de 10 a 1,000 o más, o más específicamente de 10 a 500. El grupo V en la fórmula (1) es un grupo de unión tetravalente que contiene un grupo éter (una "polieterimida" tal como se utiliza en la presente memoria) o una combinación de grupos éter y grupos arilensulfona (una "polieterimida-sulfona"). Tales grupos de unión incluyen, pero no se limitan a: (a) grupos monocíclicos o policíclicos saturados, insaturados o aromáticos que presentan de 5 a 50 átomos de carbono, sustituidos con grupos éter, grupos arilensulfona, o una combinación de grupos éter y grupos arilensulfona; y (b) grupo alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados que presentan de 1 a 30 átomos de carbono y sustituidos con grupos éter o una combinación de grupos éter, grupos arilensulfona y grupos arilensulfona; o combinaciones que comprende por lo menos uno de los anteriores. Las sustituciones adicionales adecuadas incluyen, pero no se limitan a, amidas, ésteres, y combinaciones que comprende por lo menos uno de los anteriores.

El grupo R en la fórmula (4) incluye, pero no se limita a, grupos orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos tales como: (a) grupos hidrocarbonados aromáticos que presentan de 6 a 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos; (b) grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que presentan de 2 a 20 átomos de carbono; (c) grupos cicloalquilo que presentan de 3 a 20 átomos de carbono, o (d) grupos divalentes de fórmula (5):



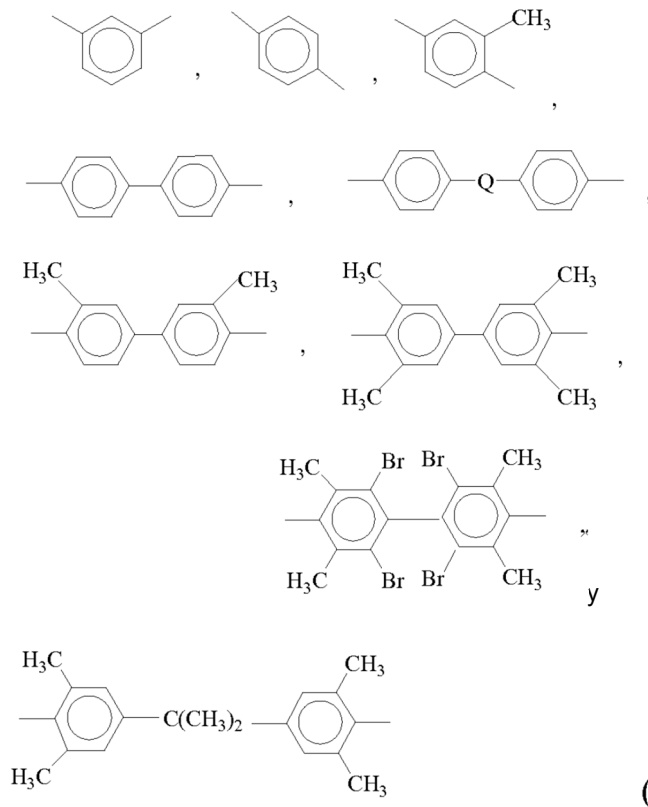
en la que Q¹ incluye, pero no se limita a, un resto divalente tal como -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (siendo y un número entero desde 1 hasta 5), y derivados halogenados de los mismos, incluyendo grupos perfluoroalquilo.

En una forma de realización, los grupos de unión V incluyen, pero no se limitan a, grupos aromáticos tetravalentes de fórmula (6):



en la que W es un resto divalente que incluye -O-, -SO₂-, o un grupo de fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o en 4,4', y en la que Z incluye, pero no se limita a, grupos divalentes de las fórmulas (7):

5

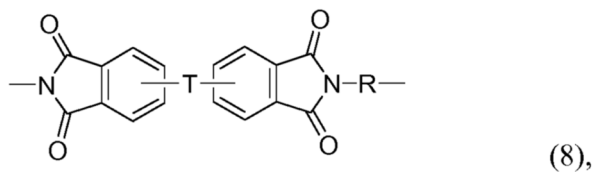


10

en la que Q incluye, pero no se limita a, un resto divalente que incluye -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (siendo y un número entero desde 1 hasta 5), y derivados halogenados de los mismos, incluyendo grupos perfluoroalquileo.

15

En una forma de realización específica, la polieterimida comprende más de 1, específicamente de 10 a 1,000, o más específicamente, de 10 a 500 unidades estructurales, de fórmula (8):



20

en la que T es -O- o un grupo de fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o en 4,4'; Z es un grupo divalente de fórmula (7) tal como se definió anteriormente; y R es un grupo divalente tal como se definió anteriormente en la fórmula (4).

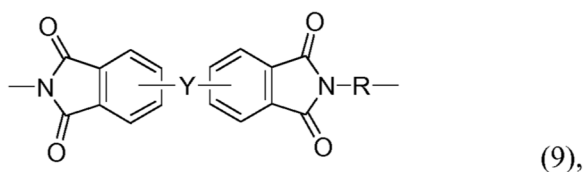
25

En otra forma de realización específica, las polieterimida-sulfonas son polieterimidas que comprenden grupos éter y grupos sulfona en las que por lo menos el 50% en moles de los grupos de unión V y los grupos R en la fórmula (4) comprenden un grupo arilsulfona divalente. Por ejemplo, todos los grupos de unión V, pero no los grupos R, pueden contener un grupo arilsulfona; o todos los grupos R pero no los grupos de unión V pueden contener un grupo arilsulfona; o una arilsulfona puede estar presente en alguna fracción de los grupos de unión V y los grupos R, siempre que la fracción molar total de grupos V y R que contienen un grupo arilsulfona sea mayor de o igual al 50% en moles.

30

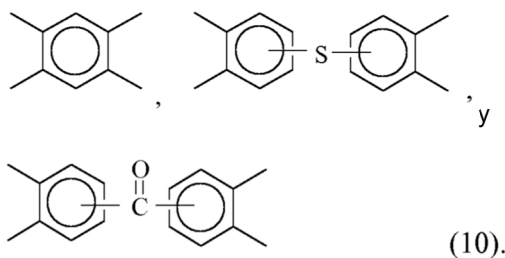
Incluso más específicamente, las eterimida-sulfonas pueden comprender más de 1, específicamente de 10 a 1,000, o más específicamente, de 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (9):

35



en la que Y es -O-, -SO₂-, o un grupo de fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del -O-, SO₂-, o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o en 4,4', en el que los Z es un grupo divalente de fórmula (7) tal como se definió anteriormente y R es un grupo divalente de fórmula (4) tal como se definió anteriormente, siempre que más del 50% en moles de la suma de moles Y + moles R en la fórmula (2) contengan grupos -SO₂-.

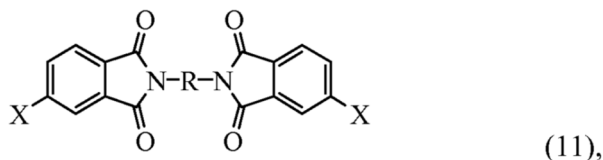
Debe apreciarse que las polieterimidias y polieterimida-sulfonas pueden comprender opcionalmente grupos de unión V que no contienen grupos éter o éter y sulfona, por ejemplo grupos de unión de fórmula (10):



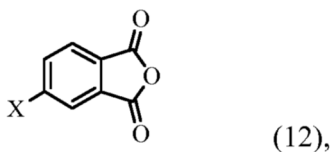
Generalmente pueden estar presentes unidades de imida que contienen tales grupos de unión en cantidades comprendidas entre el 0 y el 10% en moles del número total de unidades, específicamente del 0 al 5% en moles. En una forma de realización, no están presentes grupos de unión V adicionales en las polieterimidias y polieterimida-sulfonas.

En otra forma de realización específica, la polieterimida comprende de 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (8) y la polieterimida-sulfona contiene de 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (9).

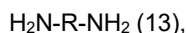
La polieterimida y las polieterimida-sulfonas pueden prepararse mediante diversos métodos, incluyendo, pero sin limitarse a, la reacción de una bis(ftalimida) de fórmula (11):



en la que R es tal como se describió anteriormente y X es un grupo nitro o un halógeno. Pueden formarse bis-ftalimidias (11), por ejemplo, mediante la condensación del anhídrido correspondiente de fórmula (12):



en la que X es un grupo nitro o halógeno, con una diamina orgánica de fórmula (13):



en la que R es tal como se describió anteriormente en relación con la fórmula (4).

Los ejemplos ilustrativos de compuestos de amina de fórmula (13) incluyen: etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 3-metilheptametildiamina, 4,4-dimetilheptametildiamina, 4-metilnonametildiamina, 5-metilnonametildiamina, 2,5-dimetilhexametildiamina, 2,5-dimetilheptametildiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-

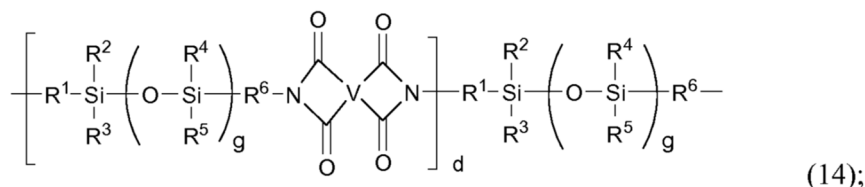
metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil) éter, bis(p-b-metilaminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1, 3-diamino-4-isopropilbenceno, bis(4-aminofenil) éter y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. Pueden utilizarse mezclas de estas aminas. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de amina de fórmula (10) que contienen grupos sulfona incluyen, pero no se limitan a, diaminodifenilsulfona (DDS) y bis(aminofenoxi-fenil)sulfonas (BAPS). Pueden utilizarse combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

Las polieterimididas pueden sintetizarse mediante la reacción de la bis(ftalimida) (11) con una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituido de fórmula HO-V-OH, en la que V es tal como se describió anteriormente, en presencia o ausencia de un catalizador de transferencia de fase. Se dan a conocer catalizadores de transferencia de fase adecuados en la patente US nº 5.229.482. Específicamente, el hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituido es un bisfenol, tal como bisfenol A. Puede utilizarse una combinación de una sal de metal alcalino de un bisfenol y una sal de metal alcalino de otro hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituido.

En una forma de realización, la polieterimida comprende unidades estructurales de fórmula (8) en la que cada R es independientemente p-fenileno o m-fenileno o una mezcla que comprende por lo menos uno de los anteriores; y T es un grupo de fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', y Z es un grupo 2,2-difenilpropano (un grupo bisfenol A). En una forma de realización, la polieterimida-sulfona comprende unidades estructurales de fórmula (9), en la que por lo menos el 50% en moles de los grupos R son de fórmula (7), en la que Q es -SO₂- y los grupos R restantes son independientemente p-fenileno o m-fenileno o una combinación que comprende por lo menos uno de los anteriores; y T es un grupo de fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', y Z es un grupo 2,2-difenilpropano.

La polieterimida y la polieterimida-sulfona pueden utilizarse solas o en combinación entre sí y/u otros de los materiales poliméricos dados a conocer en la fabricación de los componentes poliméricos de la invención. En una forma de realización, únicamente se utiliza la polieterimida. En una forma de realización, la razón en peso de polieterimida: polieterimida-sulfona puede ser de desde 99:1 hasta 50:50.

Las siloxano-polieterimididas pueden incluir copolímeros de bloque de polisiloxano/polieterimida que presentan un contenido de siloxano mayor del 0 y menor del 40 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso total del copolímero de bloque. El copolímero de bloque comprende un bloque de siloxano de fórmula (14):



en la que R¹⁻⁶ se seleccionan independientemente en cada aparición del grupo que consiste en grupos monocíclicos saturado, insaturados o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que presentan de 5 a 30 átomos de carbono, grupos policíclicos saturados, insaturados o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que presentan de 5 a 30 átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que presentan de 1 a 30 átomos de carbono y grupos alquenilo sustituidos o no sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono, V es un grupo de unión tetravalente seleccionado de entre el grupo que consiste en grupos monocíclicos y policíclicos saturados, insaturados o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que presentan de 5 a 50 átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, grupos alquenilo sustituidos o no sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono y combinaciones que comprende por lo menos uno de los grupos de unión anteriores, g equivale a de 1 a 30, y d es de 2 a 20. Pueden obtenerse siloxano-polieterimididas disponibles comercialmente de SABIC Innovative Plastics con el nombre de marca SILTEM* (*marca comercial de SABIC Innovative Plastics IP B.V.)

La resina de polieterimida puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en una polieterimida, por ejemplo tal como se describe en las patentes US nº 3.875.116; 6.919.422 y 6.355.723, una polieterimida de silicona, por ejemplo tal como se describe en las patentes US nº 4.690.997; 4.808.686 una resina de polieterimida-sulfona, tal como se describe en la patente US nº 7.041.773 y combinaciones de las mismas. Cada una de estas patentes se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

Las polieterimididas pueden estar terminadas (encaperuzadas en el extremo) con un agente de ocupación de extremos tal como para-cumilfenol, una amina alifática o una amina aromática.

La polieterimida puede presentar diversas cantidades de grupos hidroxilo. La cantidad de grupos hidroxilo puede

ES 2 757 924 T3

ser mayor de o igual a 100 ppm y menor de o igual a 600 ppm. Más específicamente, la cantidad de grupos hidroxilo puede ser de 200 a 600 ppm, o más específicamente, de 400 a 600 ppm.

5 Las polieterimidias pueden presentar un peso molecular medio en peso (Mw) de 5,000 a 100,000 gramos por mol (g/mol) tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de poliestireno. En algunas formas de realización, el Mw puede ser de 10,000 a 80,000. Los pesos moleculares, tal como se utiliza en la presente memoria, se refieren al peso molecular medio absoluto (Mw).

10 Las polieterimidias pueden presentar una viscosidad intrínseca mayor de o igual a 0.2 decilitros por gramo (dl/g) tal como se mide en m-cresol a 25°C. Dentro de este intervalo, la viscosidad intrínseca puede ser de 0.35 a 1.0 dl/g, tal como se mide en m-cresol a 25°C.

15 Las polieterimidias pueden presentar una temperatura de transición vítrea mayor de 180°C, específicamente de 200°C a 500°C, tal como se mide utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la regla ASTM, prueba D3418. En algunas formas de realización, la polieterimida y, en particular, una polieterimida presenta una temperatura de transición vítrea de 240 a 350°C.

20 Las polieterimidias pueden presentar un índice de fusión de 0.1 a 10 gramos por minuto (g/min), tal como se mide por la American Society for Testing Materials (ASTM) DI 238 a de 340 a 370°C., utilizando un peso de 6,7 kilogramos (kg).

25 La resina de polieterimida puede estar sustancialmente libre (menos de 100 ppm) de protones bencílicos. La resina de polieterimida puede estar libre de protones bencílicos. La resina de polieterimida puede presentar una cantidad de protones bencílicos por debajo de 100 ppm. En una forma de realización, la cantidad de protones bencílicos oscila entre más de 0 y por debajo de 100 ppm. En otra forma de realización, la cantidad de protones bencílicos no es detectable.

30 La resina de polieterimida puede estar sustancialmente libre (menos de 100 ppm) de átomos de halógeno. La resina de polieterimida puede estar libre de átomos de halógeno. La resina de polieterimida puede presentar una cantidad de átomos de halógeno por debajo de 100 ppm. En una forma de realización, la cantidad de átomos de halógeno oscila entre más de 0 y por debajo de 100 ppm. En otra forma de realización, la cantidad de átomos de halógeno no es detectable.

35 La fibra incluye fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de poliperafenileno-tereftalamida, y combinaciones de las mismas. La fibra puede presentar una sección transversal circular o no circular. En una forma de realización, pueden utilizarse fibras de vidrio planas. La fibra puede incluir vidrio S, vidrio E, vidrio continuo, fibras de carbono industriales, fibras de carbono aeroespaciales, fibras de carbono continuas, y combinaciones de las mismas. La cantidad de la fibra puede variar, dependiendo de la aplicación y puede estar comprendida entre más del 0 y menos del o igual al 60% en peso, basándose en el peso combinado de la fibra y el material polimérico.

40 La fibra aprestada con polieterimida puede presentar un porcentaje de apresto mayor del 0 al 7 por ciento en peso, o más específicamente, un porcentaje de apresto de más del 0 al 5 por ciento en peso, basado en el peso de la fibra.

45 La fibra aprestada con polieterimida puede presentar un diámetro de 1 a 20 micrómetros (μm), o más específicamente, de 2 a 15 μm .

50 La fibra aprestada con polieterimida puede presentar una densidad de 0.5 a 7 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), o más específicamente, de 1 to menos de 4 g/cm^3 .

La fibra aprestada con resina epoxi puede presentar un porcentaje de apresto mayor del 0 al 7 por ciento en peso, o más específicamente, un porcentaje de apresto de más del 0 al 5 por ciento en peso, basado en el peso de la fibra.

55 La fibra aprestada con resina epoxi puede presentar un diámetro de 1 a 20 micrómetros (μm), o más específicamente, de 2 a 15 μm .

60 La fibra aprestada con resina epoxi puede presentar una densidad de 0.5 a 7 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), o más específicamente, de 1 a menos de 4 g/cm^3 .

65 La matriz de polieterimida puede ser una matriz de polieterimida desplazada con cloro. La fibra de carbono puede ser una fibra de carbono aprestada con polieterimida. El material compuesto que comprende la matriz de polieterimida desplazada con cloro y la fibra de carbono aprestada con polieterimida puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 65 a 500 megaPascuales (MPa), o más específicamente, de 66 a 300 MPa, o más específicamente, de 68 a 120 MPa.

La fibra de carbono puede ser una fibra de carbono aprestada con resina epoxi. El material compuesto que comprende la matriz de polieterimida desplazada con cloro y la fibra de carbono aprestada con resina epoxi puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 65 a 500 MPa, o más específicamente, de 70 a 300 MPa, o incluso más específicamente, de 73 a 120 MPa.

La matriz de polieterimida puede ser una polieterimida terminada en para-cumilfenol. La fibra de carbono puede ser una fibra de carbono aprestada con polieterimida. El material compuesto que comprende la matriz de polieterimida terminada en para-cumilfenol y la fibra de carbono aprestada con polieterimida puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 57 a 500 MPa, o más específicamente, de 60 a 300 MPa, o incluso más específicamente, de 60 a 120 MPa.

El material compuesto que comprende la matriz de polieterimida terminada en para-cumilfenol y la fibra de carbono aprestada con resina epoxi puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 57 to 500 MPa, o más específicamente, 65 to 300 MPa, o incluso más específicamente, 68 a 120 MPa

La matriz de polieterimida puede ser una polieterimida terminada en amina alifática. El material compuesto puede comprender una matriz de polieterimida terminada en amina alifática y fibra de carbono aprestada con polieterimida que puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 57.7 a 500 MPa, o más específicamente, de 60 a 300 MPa, o incluso más específicamente de 60 a 120 MPa.

El material compuesto que comprende una matriz de polieterimida terminada en amina alifática y fibra de carbono aprestada con resina epoxi puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 55 a 500 MPa, o más específicamente, de 65 a 300 MPa, o incluso más específicamente de 70 a 120 MPa.

La matriz de polieterimida puede ser una polieterimida terminada en amina aromática. El material compuesto que comprende la matriz de polieterimida terminada en amina aromática y fibra de carbono aprestada con resina epoxi puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 52 a 500 MPa, o más específicamente, de 60 a 300 MPa, o incluso más específicamente, de 65 a 120 MPa.

El material compuesto que comprende una matriz de polieterimida terminada en amina aromática y fibra de carbono aprestada con polieterimida puede presentar una resistencia al cizallamiento interfacial de 52 a 500 MPa, o más específicamente, de 54.6 a 300 MPa, o incluso más específicamente, de 54.6 a 120 MPa.

Ventajosamente, los materiales compuestos comprendidos en la invención proporcionan propiedades útiles y pueden utilizarse para realizar diversos artículos en numerosos mercados e industrias. En industrias del automóvil, por ejemplo, pueden realizarse ruedas, paneles de carrocería y artículos bajo el capó con los materiales compuestos. En artículos deportivos, los materiales compuestos pueden utilizarse para realizar cuadros de bicicletas, raquetas de tenis, palos de golf, botes y canoas. Para el sector aeroespacial, los materiales compuestos pueden utilizarse para realizar microvehículos aéreos, dispositivos de aviación ultraligeros, piezas de motor y paneles interiores. Para bienes de consumo: los materiales compuestos pueden utilizarse para realizar ordenadores portátiles, maletines y dispositivos portátiles. Como tal, el alcance de la invención incluye un artículo que comprende una matriz de polieterimida y por lo menos una fibra de carbono aprestada seleccionada de entre el grupo que consiste en fibras de carbono aprestadas con polieterimida, fibras de carbono aprestadas con resina epoxi, y combinaciones de las mismas. En otras formas de realización, el alcance de la invención incluye formas de realización donde el artículo se selecciona de entre el grupo que consiste en ruedas, paneles de carrocería, artículos bajo el capó, cuadros de bicicletas, raquetas de tenis, palos de golf, botes, canoas, microvehículos aéreos, dispositivos de aviación ultraligeros, piezas de motor, paneles interiores, ordenadores portátiles, maletines y dispositivos portátiles, en las que tales artículos comprenden cada uno, una matriz de polieterimida y por lo menos una fibra de carbono aprestada seleccionada de entre el grupo que consiste en fibras de carbono aprestadas con polieterimida, fibras de carbono aprestadas con resina epoxi, y combinaciones de las mismas.

Ejemplos

La invención se describe adicionalmente en los siguientes los ejemplos ilustrativos en los que todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos 1-15

Materiales: Las fibras utilizadas, y las propiedades físicas de las fibras mencionadas se muestran en la siguiente tabla 1:

| TABLA 1 | | | |
|---|--|--|---|
| Propiedades físicas, fibras de carbono | | | |
| Tipo de fibra de carbono | Fibra de carbono sin apresto (CF-A) | Fibra de carbono aprestada con polieterimida (CF-B) | Fibra de carbono aprestada con resina epoxi (CF-C) |
| Nombre de calidad comercial y/o detalles del proveedor | Muestra obtenida de Toho Tenax Europe GmbH | Disponible comercialmente como PCS082101 de Toho Tenax Europe GmbH | Disponible comercialmente como Tenax® HTS45 de Toho Tenax Europe GmbH |
| Resistencia [MPa] | 4250 | 4100 | 4500 |
| Módulo [GPa] | 225 | 220 | 240 |
| Tamaño de haz [K] | 24 | 24 | 24 |
| Apresto [%] | 0 | 2-3 | 1.3 |
| Filamento D [μm] | 7 | 7 | 7 |
| Densidad [g/cm^3] | 1.81 | 1.81 | 1.77 |
| Rugosidad (por AFM*) | 30.2 | 71.6/30.8 | (en curso) |
| Química del apresto (mediante obtención de imágenes por TDS** y ATR/FTIR) | Sin apresto | Poliuretano modificado con PEI (fenoxilo) | Resina epoxi |
| * AFM - Microscopía de fuerza atómica ** TDS - Espectroscopía de desorción térmica | | | |

Las resinas utilizadas se muestran en la siguiente tabla 2:

| Tabla 2 | |
|--------------------|---|
| Matriz de polímero | Descripción química |
| Resina A | Polieterimida compuesta por dianhídrido de bisfenol A y metafenilendiamina que presenta un peso molecular medio en peso de 55.000 |
| Resina B | Polieterimida terminada en para-cumilfenol que presenta un peso molecular medio en peso de 45.000 |
| Resina C | Polieterimida terminada en amina alifática que presenta un peso molecular medio en peso de 39.400 |
| Resina D | Polieterimida compuesta por dianhídrido de bisfenol A y metafenilendiamina que presenta un peso molecular medio en peso de 45.000 |
| Resina E | Polieterimida terminada en anilina que presenta un peso molecular medio en peso de 48.000 |

- 5 Con los tres materiales de fibra de carbono diferentes y las cinco resinas termoplásticas, se prepararon materiales compuestos de única fibra siguiendo el régimen de temperaturas descrito a continuación en la presente memoria. Posteriormente se examinó la resistencia al cizallamiento de la matriz de fibras mediante el método de extracción de única fibra.
- 10 Análisis de superficie de la fibra: La rugosidad de superficie de la fibra de carbono es importante porque contribuye al interbloqueo mecánico entre la resina y la fibra, que conduce a una mejor adhesión. Las imágenes de altura y fase de la microscopía de fuerza atómica (AFM) muestran la morfología de superficie de las fibras de carbono largas (LCF). La LCF sin apresto muestra una superficie lisa con resaltes y ranuras.
- 15 La LCF aprestada con PEI y la LCF aprestada con resina epoxi muestra un recubrimiento de apresto no uniforme sobre la morfología de superficie. La superficie asimismo muestra resaltes y ranuras longitudinales. La rugosidad en la zona sin agregación de materiales de recubrimiento es de aproximadamente 30 nm, y la rugosidad con agregación de material de recubrimiento es mucho mayor.
- 20 Análisis químico del apresto: El análisis químico se realizó utilizando el método de espectroscopía de desorción térmica (TDS) y el método de obtención de imágenes por ATR/FTIR. El análisis dio una indicación del tipo de apresto presente en las fibras de carbono. Resulta interesante que sobre la superficie de las fibras de carbono se identificó un compuesto adicional como 13-docosenamida de cadena larga alifática, asimismo conocido como Armoslip 18 y utilizado habitualmente como lubricante. No se dispersó uniformemente sobre la superficie de la fibra de carbono, sino que estaba más localizada en dominios de pequeño tamaño. Se utiliza posiblemente para proporcionar facilidad adicional en el manejo de las fibras de carbono e impedir el daño durante el manejo.
- 25

- 30 Preparación de la muestra de material compuesto: Para impedir la formación de burbujas durante la preparación del material compuesto, se cortaron los gránulos de resina para dar fragmentos más pequeños y se secaron durante 5 horas a 150°C. Tras secar los gránulos/fragmentos de resina, se almacenaron en pequeños recipientes con gel de sílice. Un sustrato de metal, diseñado para ajustarse al equipo de prueba, se calentó hasta 340°C. Un

pequeño fragmento de resina de situó y se calentó hasta 360°C hasta que se formó una gotita perfecta sin burbujas.

Una muestra de material compuesto de única fibra consistió en un segmento de fibra, incrustado en vertical en una pequeña gotita de polímero, que se fijó en un portamuestras. La figura 1 es una fotografía esquemática de una fibra 103 de carbono incrustada en una gotita 104 de polímero termoplástico, dispuesta sobre un portamuestras 105. La fibra 103 se fija con cola a un soporte 102 de fibras. El soporte 102 de fibras puede extraerse de la gotita 104 en un sentido 101 de tracción.

Para la incrustación, la única fibra de carbono se empapó en la gotita en el sentido de la fibra tal como se muestra en la figura 1 (se realizó un seguimiento de esto con un microscopio). Tras la incrustación, el material compuesto de única fibra se enfrió hasta temperatura ambiente (no se controló el flujo de aire) en aproximadamente 5 minutos, aproximadamente a una velocidad de enfriamiento de alrededor de 20 a 30 grados Kelvin/minuto (K/min).

Las longitudes de incrustación resultantes de la muestra varían desde aproximadamente 18 hasta 180 micrómetros. Unas longitudes de incrustación más largas conducen a fuerzas donde se produce la rotura de la fibra en lugar de la extracción de la fibra.

Las muestras no se sometieron a prueba antes de las 24 horas tras la preparación. Se determinó el diámetro de fibra de cada muestra con un microscopio óptico calibrado en modo de luz transmitida.

Se prepararon materiales compuestos de única fibra a las siguientes temperaturas:

Fibras CF-A, CF-B, CF-C con resina A a 340°C,
 Fibras CF-A, CF-B, CF-C con resina B a 340°C,
 Fibras CF-A, CF-B, CF-C con resina C a 310°C,
 Fibras CF-A, CF-B, CF-C con resina D a 340°C,
 Fibras CF-A, CF-B, CF-C con resina E a 340°C.

Prueba de extracción de única fibra: Las propiedades de los materiales compuestos dependen en gran medida de la interacción entre la resina y la fibra en la superficie de contacto. La resistencia al cizallamiento interfacial es un parámetro que da una indicación de la resistencia de estas interacciones. Uno de los métodos más utilizados para medir la resistencia al cizallamiento interfacial es la prueba de extracción. El equipo utilizado para realizar la prueba de extracción se muestra en la figura 2, que muestra un dispositivo 200 de prueba de microtensión utilizado para la prueba de extracción de única fibra. El dispositivo 200 de prueba de microtensión incluye un actuador 201 piezoeléctrico, y un transductor 203 de fuerza piezoeléctrico dispuesto en un armazón 202 rígido. El transductor 203 de fuerza es de tipo "Kistler 9207" que presenta una carga de entre 1 mN y 50 N como máximo. El actuador 201 puede moverse 180 micrómetros en control de bucle cerrado. Ambos componentes se montan en un armazón rígido. Las pruebas se realizaron a una velocidad constante de 1 micrómetro/segundo y temperatura ambiente de 23°C. La longitud de incrustación de las fibras de carbono en la gota de resina fue de entre 18 y 180 micrómetros.

La muestra se transfirió al dispositivo de prueba de microtensión y el extremo libre de la fibra de carbono se pegó con Super Glue en otro inserto conectado al transductor de fuerza piezoeléctrico. Durante la prueba, se observó la extracción de la única fibra de carbono con un microscopio.

La figura 3 representa los datos ejemplificativos de la prueba de microtensión mostrando la fuerza, en función del desplazamiento de la fibra, requerida para extraer la única fibra de carbono del material compuesto de única fibra. Esta figura es un ejemplo de los datos obtenidos para cada sistema de fibra-resina. Los valores específicos difieren significativamente de un sistema a otro. Solo se utiliza un punto para cada conjunto de datos. El punto utilizado es la fuerza máxima. Para cada sistema de fibra-resina se realizaron 10 mediciones. Estas 10 mediciones se representan por la pluralidad de líneas en el gráfico de la figura 3. Cada una de las 10 mediciones incluye una fuerza máxima. A partir de estas 10 mediciones, puede determinarse un valor máximo medio como la resistencia al cizallamiento interfacial. Los datos específicos de la figura 3 se generaron realizando una prueba de extracción utilizando resina A, una polieterimida desplazada con cloro, y fibra C, una fibra de carbono aprestada con resina epoxi. Este sistema de fibra-resina se muestra en el ejemplo 1 en la tabla 3 de esta divulgación. La figura 3 representa la fuerza en Newtons (N) necesaria para tirar de la única fibra desde una gota de resina en relación con el desplazamiento en milímetros. Se utilizó la fuerza para calcular la resistencia al cizallamiento interfacial para el sistema de fibra-resina particular. Tal como se indica a continuación, el valor de la resistencia al cizallamiento interfacial para el sistema de fibra-resina particular C-A, ilustrado en la figura 3, es de 76.4 MPa.

Se utiliza el valor máximo de la fuerza necesaria para extraer la única fibra de carbono del material compuesto de única fibra para calcular la resistencia al cizallamiento interfacial entre la fibra y la resina utilizando el modelo de Kelly-Tyson.

Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente de 23°C. La resistencia al cizallamiento se determinó mediante un dispositivo de prueba de microtensión hecho a medida (ver la figura 12). El desplazamiento se genera mediante un actuador piezoeléctrico y la fuerza se registra mediante un transductor de fuerza piezoeléctrico. El

transductor es un dispositivo "Kistler 9207", que presenta una carga máxima de $F_{m\acute{a}x} = 50 \text{ N}$ y una resolución de fuerza de 1 mN. El actuador puede moverse 180 μm en control de bucle cerrado. Ambos componentes se montan en un armazón rígido. Durante la prueba, el portamuestras se monta en el actuador y la fibra se pega al transductor de fuerza. Las pruebas se realizaron a una velocidad constante de 1 mm/s.

Ejemplo 1

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida desplazada con cloro (resina A) y una fibra de carbono aprestada con resina epoxi (CF-C). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con resina epoxi y una polieterimida desplazada con cloro, de acuerdo con el método de preparación de muestras de material compuesto descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con resina epoxi presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 76.4 MPa.

Ejemplo 2

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida desplazada con cloro (resina A) y una fibra de carbono aprestada con polieterimida (CF-B). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con polieterimida y una polieterimida desplazada con cloro, de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con polieterimida presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 70.1 MPa.

Ejemplo 3 (Comparativo)

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida desplazada con cloro (resina A) y una fibra de carbono sin apresto (CF-A). Se obtuvo un material compuesto según el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que la fibra de carbono utilizada no presentaba apresto. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono sin apresto presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 65.8 MPa. La tabla 3 resume los resultados de los ejemplos 1-3.

| TABLA 3 | | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | EJEMPLO 1 | EJEMPLO 2 | EJEMPLO 3 (comparativo) |
| Matriz de polímero | Polieterimida desplazada con cloro | Polieterimida desplazada con cloro | Polieterimida desplazada con cloro |
| Fibra | CF-C | CF-B | CF-A |
| Resistencia al cizallamiento interfacial media (MPa) | 76.4 | 70.1 | 65.8 |

Ejemplo 4

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida terminada en PCP (resina B) y una fibra de carbono aprestada con resina epoxi (CF-C). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con resina epoxi y una polieterimida terminada en PCP, de acuerdo con el método de preparación de muestras de material compuesto descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con resina epoxi presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 70.5 MPa.

Ejemplo 5

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida terminada en PCP (resina B) y una fibra de carbono aprestada con polieterimida (CF-B). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con polieterimida y una polieterimida terminada en PCP, de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con polieterimida presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 61.8 MPa.

Ejemplo 6 (Comparativo)

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida terminada en PCP (resina B) y una fibra de carbono sin apresto (CF-A). Se obtuvo un material compuesto según el procedimiento del ejemplo 4, excepto en que la fibra de carbono utilizada no presentaba apresto. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono sin apresto presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 58.8 MPa. La tabla 4 resume los resultados de los ejemplos 4-6.

| | EJEMPLO 4 | EJEMPLO 5 | EJEMPLO 6 (comparativo) |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Matriz de polímero | Polieterimida terminada en PCP | Polieterimida terminada en PCP | Polieterimida terminada en PCP |
| Fibra | CF-C | CF-B | CF-A |
| Resistencia al cizallamiento interfacial media (MPa) | 70.5 | 61.8 | 58.8 |

Ejemplo 7

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida funcionalizada con amina alifática (resina C) y una fibra de carbono aprestada con resina epoxi (CF-C). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con resina epoxi y una polieterimida funcionalizada con amina alifática, de acuerdo con el método de preparación de muestras de material compuesto descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con resina epoxi presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 74.2 MPa.

Ejemplo 8

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida funcionalizada con amina alifática (resina C) y una fibra de carbono aprestada con polieterimida (CF-B). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con polieterimida y una polieterimida funcionalizada con amina alifática, de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con polieterimida presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 61.4 MPa.

Ejemplo 9 (Comparativo)

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida funcionalizada con amina alifática (resina C) y una fibra de carbono sin apresto (CF-A). Se obtuvo un material compuesto según el procedimiento del ejemplo 7, excepto en que la fibra de carbono utilizada no presentaba apresto. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono sin apresto presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 57.7 MPa. La tabla 5 resume los resultados de los ejemplos 7-10.

| | EJEMPLO 7 | EJEMPLO 8 | EJEMPLO 9 (comparativo) | EJEMPLO 10 |
|--|--|--|--|---|
| Matriz de polímero | Polieterimida funcionalizada con amina alifática | Polieterimida funcionalizada con amina alifática | Polieterimida funcionalizada con amina alifática | Polieterimida desplazada con cloro de bajo peso molecular |
| Fibra | CF-C | CF-B | CF-A | CF-B |
| Resistencia al cizallamiento interfacial media (MPa) | 74.2 | 61.4 | 57.7 | 58.6 |

Ejemplo 10

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material

compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida desplazada con cloro de bajo peso molecular (resina D) y una fibra de carbono aprestada con polieterimida (CF-B). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con polieterimida y una polieterimida desplazada con cloro de bajo peso molecular, de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con polieterimida presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 58.6 MPa.

Ejemplo 11

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida terminada en anilina (resina E) y una fibra de carbono aprestada con resina epoxi (CFC). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con resina epoxi y una polieterimida terminada en anilina, de acuerdo con el método de preparación de muestras de material compuesto descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con resina epoxi presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 70.0 MPa.

Ejemplo 12

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida terminada en anilina (resina E) y una fibra de carbono aprestada con polieterimida (CF-B). Se obtuvo un material compuesto a partir de una fibra de carbono aprestada con polieterimida y una polieterimida terminada en anilina, de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono aprestada con polieterimida presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 68.1MPa.

Ejemplo 13 (Comparativo)

El fin de este ejemplo era determinar la resistencia al cizallamiento interfacial de una fibra de carbono en un material compuesto que incluía una matriz de polímero de una polieterimida terminada en anilina (resina E) y una fibra de carbono sin apresto (CF-A). Se obtuvo un material compuesto según el procedimiento del ejemplo 13, excepto en que la fibra de carbono utilizada no presentaba apresto. Se realizaron las pruebas de extracción de única fibra tal como se describió anteriormente. Los resultados indicaron que la fibra de carbono sin apresto presentaba una resistencia al cizallamiento interfacial que era de 54.6 MPa. La tabla 6 resume los resultados de los ejemplos 11-13.

| TABLA 6 | | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | EJEMPLO 11 | EJEMPLO 12 | EJEMPLO 13 (comparativo) |
| Matriz de polímero | Polieterimida terminada en anilina | Polieterimida terminada en anilina | Polieterimida terminada en anilina |
| Fibra | CF-C | CF-B | CF-A |
| Resistencia al cizallamiento interfacial media (MPa) | 70.0 | 68.1 | 54.6 |

Asimismo se examinó el efecto de la cantidad de grupos hidroxilo. Se sometieron a prueba varios lotes de resina B con diversos niveles de grupos hidroxilo tal como se describió anteriormente utilizando CF-C. Los resultados se muestran en la figura 4. Tal como se muestra en la figura 4, aumentar el contenido de grupos hidroxilo en la polieterimida da como resultado una mayor fuerza de extracción cuando el contenido de grupos hidroxilo varía desde 0 hasta 600 partes en peso por millón (ppm).

Se realizó algún trabajo preliminar con otras resinas tales como policarbonato y polifenilén éter. Los resultados de este trabajo se muestran en la figura 5. Se encontró que aumentar el contenido de hidroxilo en el polímero no siempre conducía a mayor fuerza de extracción. De manera notable, el polifenilén éter no demuestra la misma relación entre el contenido de hidroxilo y la fuerza de extracción. El polifenilén éter con menor contenido de hidroxilo muestra realmente mayor fuerza de extracción que un polifenilén éter con mayor contenido de hidroxilo cuando la fibra de carbono presenta apresto de resina epoxi.

Además, se investigó y se encontró que no se producía reacción entre el apresto de resina epoxi y el polímero.

La invención puede entenderse más fácilmente haciendo referencia a la descripción detallada de formas de realización preferidas de la invención, así como a los ejemplos incluidos en ella. Se supone que todos los valores numéricos en la presente memoria están modificados por el término "aproximadamente," se indique o no

explícitamente. El término “aproximadamente” se refiere en general a un intervalo de números que un experto en la materia consideraría equivalente al valor citado (es decir, que presenta la misma función o resultado). En muchos casos, el término “aproximadamente” puede incluir números que se redondean a la cifra significativa más próxima.

5 En general, la invención puede comprender alternativamente, consistir en o consistir esencialmente en, cualquier componente apropiado en la presente memoria dada a conocer. La invención puede formularse además, o alternativamente, de modo que esté desprovista, o sustancialmente libre, de cualquier componente, material, constituyente, adyuvante o especie utilizado en las composiciones de la técnica anterior o que en cualquier caso no sea necesario para lograr la función y/o los objetivos de la presente invención.

10 Todos los intervalos dados a conocer en la presente memoria incluyen los puntos finales, y los puntos finales pueden combinarse independientemente entre sí (por ejemplo, intervalos de “hasta el 25% en peso, o más específicamente, del 5% en peso al 20% en peso”, incluyen los puntos finales y todos los valores intermedios de los intervalos “del 5% en peso al 25% en peso”, etc.). “Combinación” incluye mezclas, aleaciones, productos de reacción, y similares. Además, los términos “primero”, “segundo” y similares, en la presente memoria no indican ningún orden, cantidad o importancia, sino que más bien se utilizan para indicar un elemento con respecto a otro. Los términos “un” y una” y “el/la” en la presente memoria no indican una limitación de cantidad, y ha de interpretarse que cubren tanto el singular como el plural, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. Se pretende que el sufijo “(s)”, tal como se utiliza en la presente memoria, incluya tanto el singular como el plural del término que modifica, incluyendo de ese modo uno o más de ese término (por ejemplo, la(s) película(s) incluye(n) una o más películas). La referencia a lo largo de toda la memoria descriptiva a “una forma de realización”, “otra forma de realización”, etc., significa que un elemento particular (por ejemplo, rasgo distintivo, estructura y/o característica) descrito en relación con la forma de realización está incluido en por lo menos una forma de realización descrita en la presente memoria, y puede estar presente o no en otras formas de realización. Además, debe apreciarse que los elementos descritos pueden combinarse de cualquier manera adecuada en las diversas formas de realización.

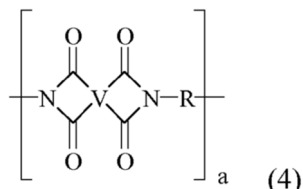
15

20

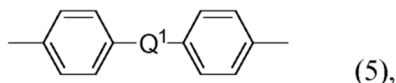
25

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende una matriz que comprende un material polimérico termoplástico; y por lo menos una fibra aprestada seleccionada de entre el grupo que consiste en fibras aprestadas con polieterimida, fibras aprestadas con resina epoxi y combinaciones de las mismas, en el que la fibra está incrustada en la matriz, en el que el material polimérico comprende una polieterimida de fórmula (4):



- 10 en el que a es más de 1, el grupo V en la fórmula (4) es (a) un grupo monocíclico y policíclico saturado, insaturado o aromático que presenta de 5 a 50 átomos de carbono, sustituido con un grupo éter; (b) un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que presenta 1 a 30 átomos de carbono sustituido con un grupo éter, o una combinación de (a) y (b), el grupo R es (a) grupos hidrocarbonados aromáticos que presentan 6 a 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos; (b) grupos alquilenos de cadena lineal o ramificada que presentan 2 a 20 átomos de carbono; (c) grupos cicloalquilenos que presentan 3 a 20 átomos de carbono, o (d) grupos divalentes de fórmula (5):



- 20 en el que Q¹ comprende -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- en el que y es un número entero de 1 a 5 y además en el que la polieterimida está encaperuzada en el extremo con para-cumilfenol, una amina alifática o una amina aromática y/o presenta un contenido de grupo hidroxilo superior o igual a 100 ppm e inferior o igual a 600 ppm.
- 25 2. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra aprestada comprende fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de poliparafenileno tereftalamida y combinaciones de las mismas.
- 30 3. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra presenta un porcentaje de apresto superior a 0 a 7 por ciento en peso, sobre la base del peso de la fibra.
- 35 4. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra presenta un diámetro de 1 a 20 micrómetros.
5. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra presenta una densidad de 0.5 a 7 gramos por centímetro cúbico.
- 40 6. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que la polieterimida presenta un contenido de grupo hidroxilo de 200 a 600 ppm y la fibra aprestada es fibra de carbono aprestada con resina epoxi.
7. Material compuesto según la reivindicación 6, en el que la fibra presenta un porcentaje de apresto superior a 0 a 7 por ciento en peso, sobre la base del peso de la fibra.
8. Material compuesto según la reivindicación 6 o 7, en el que la fibra presenta un diámetro de 1 a 20 micrómetros.
- 45 9. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la fibra presenta una densidad de 0.5 a 7 gramos por centímetro cúbico.
- 50 10. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la polieterimida es polieterimida terminada en para-cumilfenol y el material compuesto presenta una resistencia al cizallamiento interfacial de 68 a 120 MPa, determinada según el método descrito en la presente memoria.

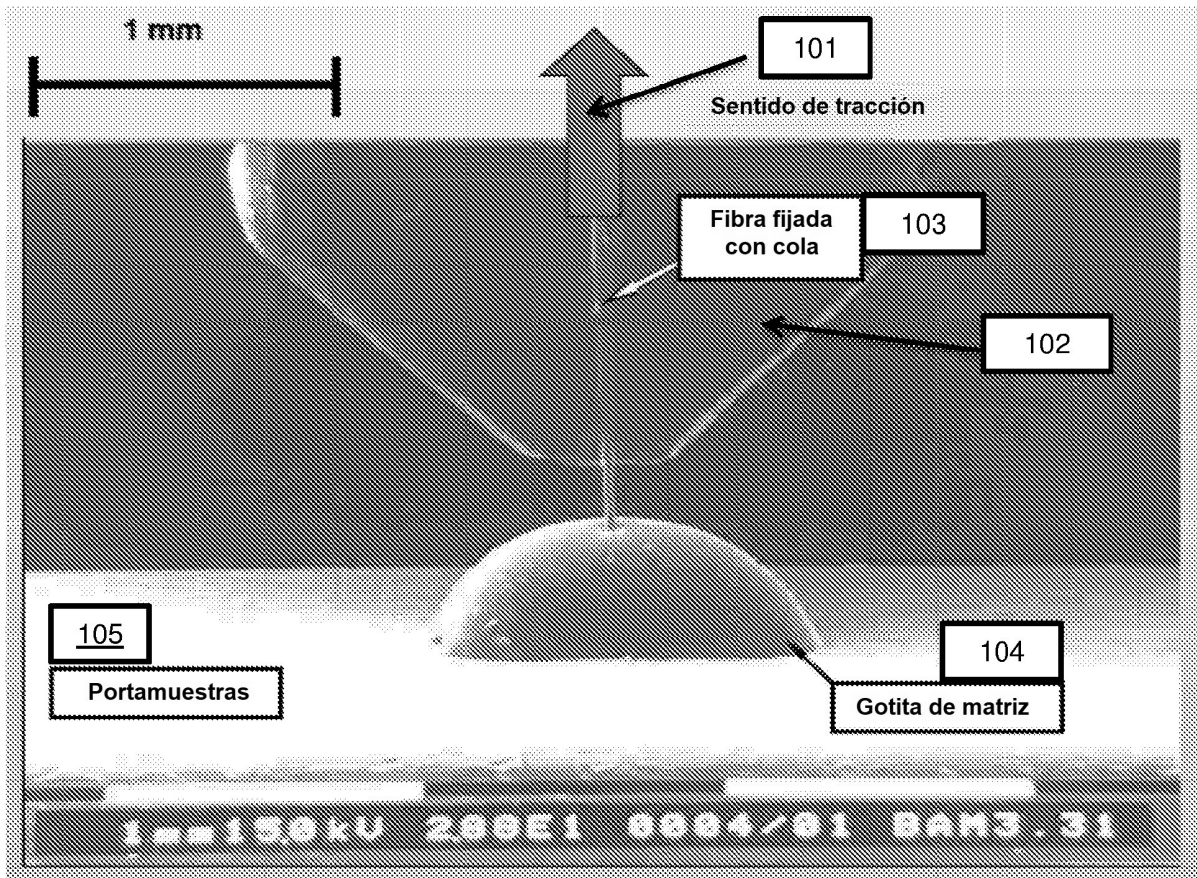
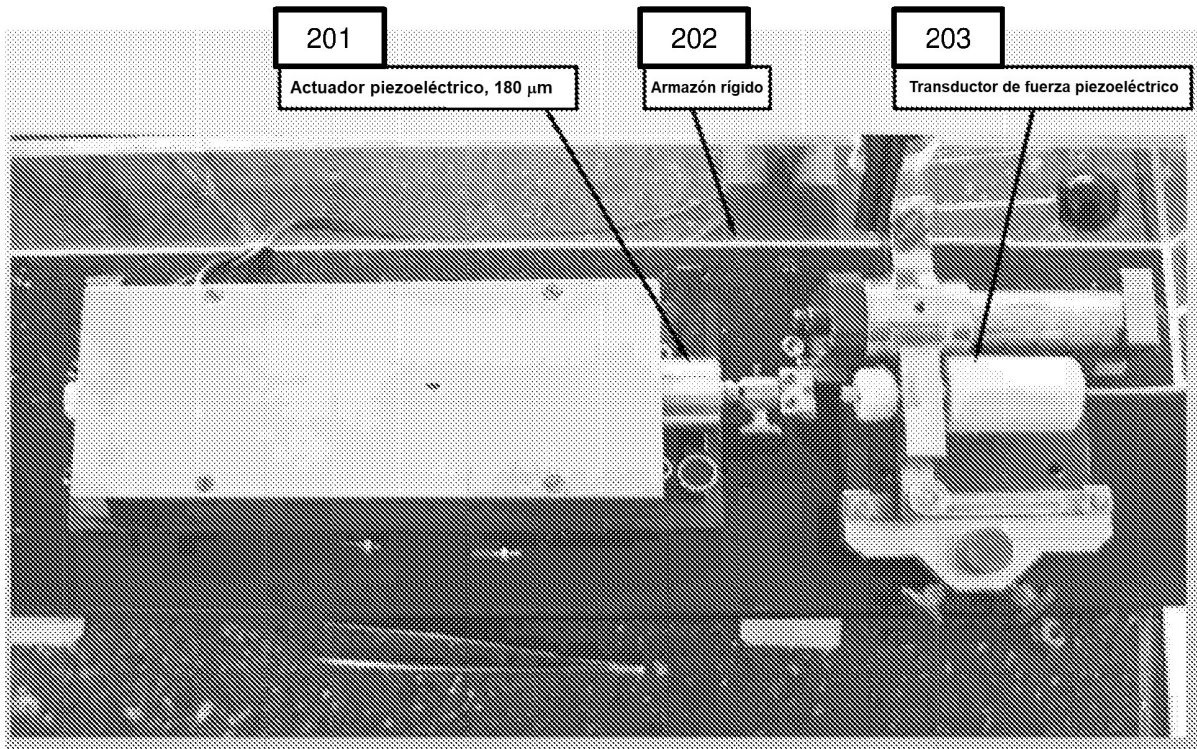


FIGURA 1



200 ↗

FIGURA 2

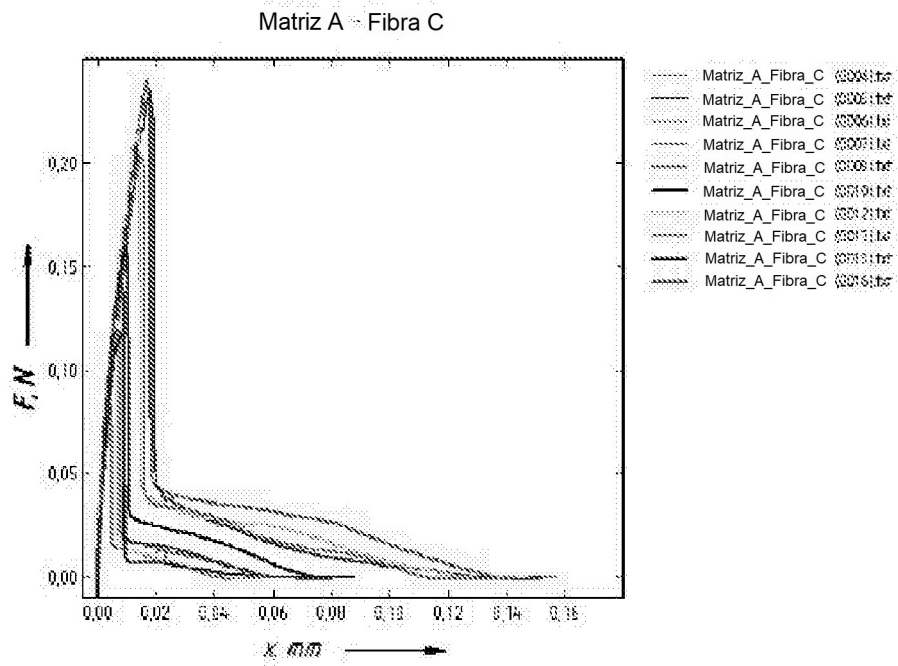


FIGURA 3

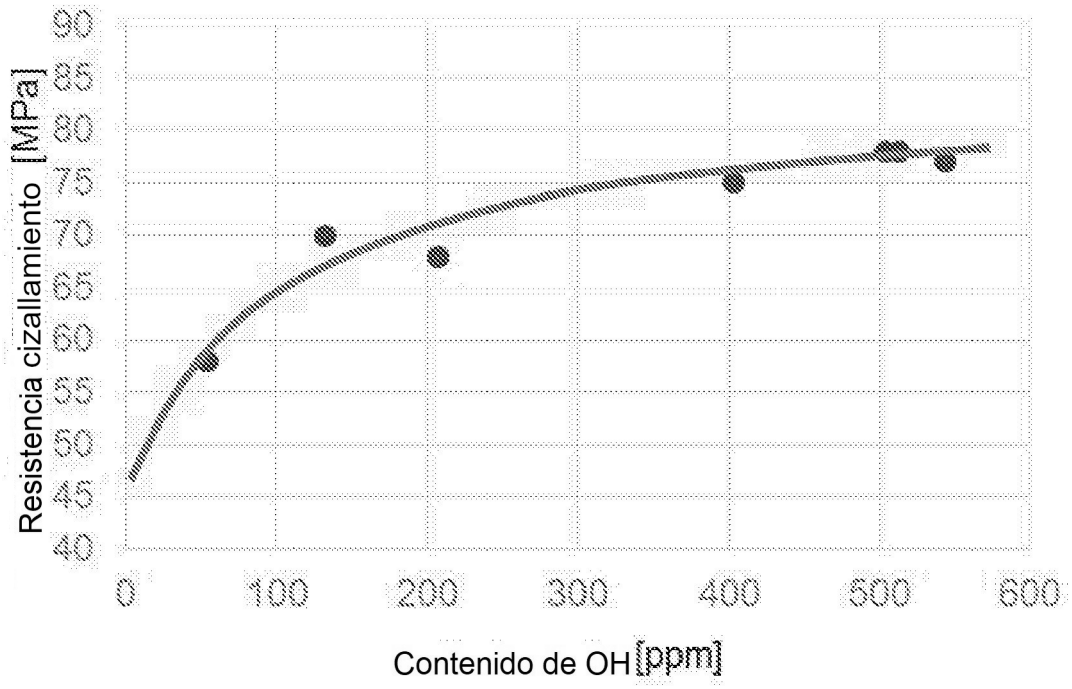


FIGURA 4

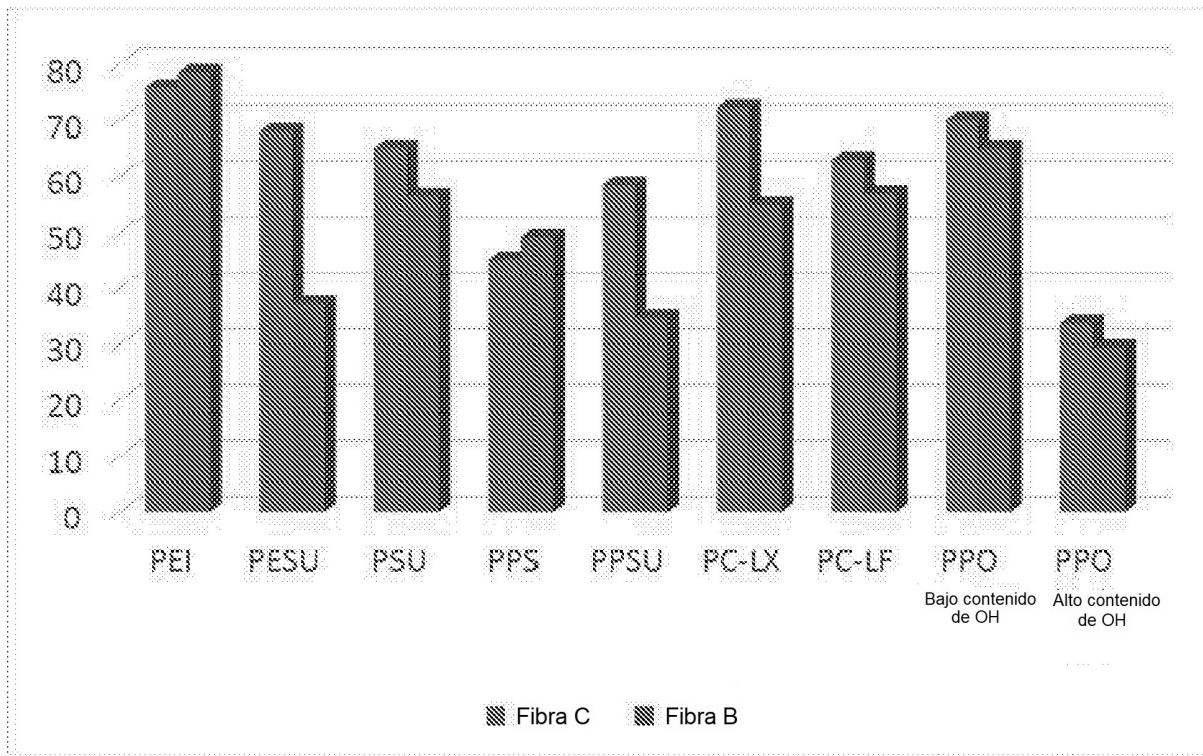


FIGURA 5