



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 426**

51 Int. Cl.:
C08G 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04255620 .9**

96 Fecha de presentación : **16.09.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1522549**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Resinas termoendurecibles.**

30 Prioridad: **26.09.2003 US 672006**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.08.2011

73 Titular/es: **HEXCEL CORPORATION**
11711 Dublin Blvd.
Dublin, California 94568, US

72 Inventor/es: **Martin, Cary Joseph**

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

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).

DESCRIPCION

Resinas termoendurecibles

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

- 5 En general, la presente invención se refiere a materiales compuestos que se endurecen a alta temperatura y presión. Típicamente, dichos materiales compuestos se endurecen en autoclave donde se pueden controlar cuidadosamente la temperatura y la presión. Más en particular, la presente invención se refiere a resinas poliméricas que se utilizan en la fabricación de estos materiales compuestos. La invención implica la preparación y utilización de mezclas líquidas de resinas termoendurecibles. Las mezclas se convierten en resinas endurecibles sólidas que se
10 pueden endurecer térmicamente para formar estructuras compuestas sin necesidad de autoclave o de aplicar altas presiones de consolidación.

Estado de la Técnica Anterior

- 15 Los materiales compuestos son ampliamente utilizados en situaciones donde es necesaria una alta resistencia y poco peso. En general, los materiales compuestos incluyen una o varias capas de fibras que están embebidas en una matriz de resina. Las fibras de vidrio y de grafito son particularmente habituales, junto con muchos otros tipos de fibras disponibles. Las fibras se encuentran en una variedad muy amplia de tamaño, forma y configuración. Tela tejida, fibras unidireccionales, esteras de fibras orientadas al azar y fibras cortadas son sólo unos ejemplos. Aunque se dispone de numerosos tipos de resinas matriciales, las resinas epoxi están ampliamente generalizadas.

- 20 Los materiales compuestos basados en la utilización de fibras de grafito o de vidrio en combinación con resinas poliméricas termoendurecibles se suelen encontrar en vehículos aeroespaciales y automóviles. Estos materiales son especialmente adecuados para su utilización en aviones, donde la combinación de alta resistencia y bajo peso es particularmente deseable. Se han empleado materiales compuestos para producir gran variedad de piezas para aviones, que van desde paneles y barquillas no estructurales hasta componentes estructurales, incluyendo superficies de control de vuelo y elementos estructurales del ala, fuselaje y cola.

- 25 Un proceso habitual para fabricar piezas de material compuesto implica en primer lugar la preparación de cierto número de capas individuales de fibras que están impregnadas con una mezcla resinosa adecuada, que incluye epoxi termoendurecible y uno o más agentes de endurecimiento. Las capas de fibras impregnadas con resina se denominan "prepreg". Las capas prepreg están laminadas conjuntamente, típicamente en un molde, y endurecidas para formar la pieza de compuesto final. Es deseable utilizar prepregs para formar piezas compuestas porque permiten que se pueda
30 controlar cuidadosamente la cantidad de resina presente en el material compuesto final. Otros procedimientos de laminación o apilamiento incluyen aquellos que implican la impregnación de la resina dentro de las capas de fibras secas a medida que se van colocando en el molde.

- 35 La práctica actual para endurecer materiales compuestos termoendurecibles exige que las capas de fibras impregnadas estén consolidadas bajo una alta presión de compactación mientras se calientan, con el fin de laminar las capas individuales conjuntamente para formar la pieza compuesta deseada. Tal como se ha mencionado anteriormente, el endurecimiento se lleva a cabo normalmente en un autoclave, donde se pueden controlar la presión y la temperatura. Incluso los pequeños autoclaves destinados en su utilización a endurecer piezas compuestas relativamente pequeñas pueden resultar muy caros. Los autoclaves más grandes y diseñados para tratar piezas compuestas que se encuentran en grandes aviones y vehículos de lanzamiento aeroespaciales son aún más caros.

- 40 Con el fin de reducir sustancialmente el coste de fabricación de grandes piezas compuestas, sería deseable proporcionar materiales compuestos termoendurecibles que se pudieran utilizar para fabricar grandes piezas sin necesidad de autoclave u otro equipo de procesamiento caro. Se llevaron a cabo intentos para eliminar el autoclave del proceso de fabricación. Estos procedimientos "sin autoclave" no han tenido ningún éxito. Un proceso se basa en tratar de conseguir un endurecimiento total durante la etapa de asentamiento. En este proceso, las capas se calientan y
45 consolidan contra las capas subyacentes para formar un producto finalmente endurecido. En otro proceso, se consolidan las capas conjuntamente en la etapa de asentamiento con poca o ninguna reacción de endurecimiento. Ambas aproximaciones son difíciles de llevar a cabo y no han tenido éxito total debido a las dificultades para conseguir propiedades uniformes y consistentes.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 50 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan mezclas resinosas termoendurecibles que se pueden utilizar para formar materiales compuestos no endurecidos sólidos, que luego se pueden endurecer térmicamente fuera de autoclave, a presiones ambiente, para formar piezas de materiales compuestos de todos los tamaños y formas. La presente invención es particularmente adecuada para su utilización en la realización de estructuras compuestas grandes y complejas, tales como fuselajes de aviones y carcasas de cohetes. Las mezclas resinosas termoendurecibles se

pueden utilizar también para formar ligantes de tejidos con una vida útil extremadamente larga a temperatura ambiente y otros adhesivos con resistencia verde mejorada.

La invención implica una mezcla resinosa termoendurecible que incluye un componente de resina, un componente de endurecimiento y un componente particulado. El componente de resina contiene una o más resinas no endurecidas. El componente de endurecimiento incluye uno o más agentes de endurecimiento para el componente de resina. El componente de resina y el componente de endurecimiento combinados forman una mezcla resinosa endurecible que tiene una temperatura de endurecimiento tal que la mezcla resinosa endurecible forma una resina endurecida cuando se calienta a una temperatura igual o superior a la temperatura de endurecimiento. El componente particulado se dispersa en el seno de la mezcla resinosa endurecible para formar la mezcla resinosa termoendurecible. El componente particulado se compone de partículas de polímero tipo varilla rígida, disolviéndose el polímero tipo varilla rígida en la mezcla resinosa endurecible a una temperatura inferior a la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible.

Como una característica de la presente invención, el componente de resina, el componente de endurecimiento y el componente particulado se seleccionan de modo tal que la mezcla resinosa termoendurecible forma una mezcla endurecida más viscosa cuando se calienta la mezcla resinosa termoendurecible a una temperatura suficiente como para disolver el polímero tipo varilla rígida, pero que se encuentra por debajo de la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible, y luego se vuelve a enfriar a temperatura ambiente. La temperatura a la que las partículas de polímero tipo varilla rígida empiezan primero a disolverse en la mezcla resinosa endurecible es la "temperatura de disolución". El rango de temperaturas entre la temperatura de disolución de las partículas de polímero tipo varilla rígida y la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible se denomina aquí "ventana de procesamiento" o "región de procesamiento" para el termoendurecido. La mezcla termoendurecida de la presente invención se forma mediante calentamiento de la mezcla termoendurecible a una temperatura que se encuentra dentro de la región de procesamiento, durante un tiempo suficiente para formar la mezcla termoendurecida. Una vez formada, la mezcla termoendurecida se enfría a una temperatura por debajo de la temperatura de disolución de las partículas de polímero tipo varilla rígida para formar una resina sólida endurecible de muy alta viscosidad. La resina sólida endurecible se puede almacenar indefinidamente a temperatura ambiente. El producto endurecido final se obtiene mediante calentamiento de la resina sólida endurecible a una temperatura igual o superior a la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible.

La mezcla resinosa termoendurecible es útil en la fabricación de un prepreg que contiene la mezcla resinosa termoendurecible en combinación con una capa de fibra. Se ha descubierto que la prepreg termoendurecible se puede convertir en cuerpos termoendurecidos mediante el calentamiento de las capas a temperaturas incluidas en la ventana de procesamiento y mediante la aplicación de presiones relativamente bajas, produciendo un cuerpo consolidado uniforme. A su enfriamiento, el cuerpo termoendurecido se transforma en una pieza compuesta sólida endurecible que se puede almacenar indefinidamente. Cuando se desea, la pieza compuesta sólida endurecible se endurece mediante su calentamiento a la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible.

La presente invención abarca mezclas resinosas termoendurecibles que se utilizan solas o en combinación con fibras para formar materiales compuestos. Los productos endurecidos finales, así como las piezas intermedias termoendurecidas sólidas endurecibles están también incluidos en la invención. La invención abarca igualmente los métodos para utilizar la resina termoendurecible sola o en combinación con fibras y otros aditivos.

Lo anteriormente expuesto, así como muchas otras características y ventajas que comporta la presente invención, se entenderán mejor con referencia a la descripción detallada tomada conjuntamente con las figuras adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1: representación gráfica que muestra una "ventana de procesamiento" o "región de procesamiento" genérica de temperaturas para endurecer una mezcla resinosa termoendurecible de acuerdo con la presente invención.

Fig. 2: representación esquemática de la utilización de un prepreg termoendurecible de acuerdo con la presente invención para fabricar una pieza de material compuesto sin utilizar autoclave.

Fig. 3: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 1, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta desde temperatura ambiente hasta la temperatura de endurecimiento.

Fig. 4: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 2, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta hasta el límite inferior de la ventana de procesamiento (80°C) y se enfría después hasta temperatura ambiente, seguido de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de endurecimiento.

- Fig. 5: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 2, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta (punto 1 a punto 2) y luego se enfría (punto 3) de acuerdo con la presente invención para formar una mezcla endurecible que se endurece después por calentamiento desde el punto 3 hasta el punto 4.
- 5 Fig. 6: gráfico de la viscosidad en función del tiempo (curva X) y de la temperatura (curva Y) de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 2, donde se calienta la mezcla resinosa termoendurecible desde temperatura ambiente hasta el límite superior de la ventana de procesamiento (130°C) y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora.
- 10 Fig. 7: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 2, donde la mezcla resinosa termoendurecible se ha mantenido previamente en el límite inferior de temperatura de la ventana de procesamiento durante 60 minutos (curva X) y donde la mezcla resinosa termoendurecible se ha mantenido previamente al límite superior de temperatura de la ventana de procesamiento durante 60 minutos (curva Y).
- 15 Fig. 8: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 3, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta hasta el límite inferior de la ventana de procesamiento (80°C) y luego se enfría hasta temperatura ambiente, seguido de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de endurecimiento.
- 20 Fig. 9: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 3, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta (punto 1 a punto 2) y luego se enfría (punto 3) de acuerdo con la presente invención para formar una mezcla termoendurecida que luego se endurece por calentamiento desde el punto 3 hasta el punto 4.
- 25 Fig. 10: gráfico de la viscosidad (X) y de la temperatura (Y) en función del tiempo de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 3, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta desde temperatura ambiente hasta el límite superior (130°C) o el límite inferior (80°C) de la ventana de procesamiento y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora.
- 30 Fig. 11: gráfico de la viscosidad en función de la temperatura de una mezcla resinosa termoendurecible según el Ejemplo 3, donde la mezcla resinosa termoendurecible se ha mantenido previamente al límite inferior de temperatura de la ventana de procesamiento durante 60 minutos (curva X) y donde la mezcla resinosa termoendurecible se ha mantenido previamente al límite superior de temperatura de la ventana de procesamiento durante 60 minutos (curva Y).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las mezclas resinosas termoendurecibles de la presente invención incluyen un componente de resina, un componente de endurecimiento y un componente particulado. El componente de resina incluye una o más resinas termoendurecibles. Ejemplos de resinas incluyen resinas epoxi, cianato éster y bismaleimida. Ejemplos de resinas epoxi y cianato éster incluyen: resinas epoxi tipo glicidilamina tales como triglicidil-*p*-aminofenol, tetraglicidildiaminodifenilmetano; resinas epoxi tipo glicidil éter tales como resinas epoxi tipo bisfenol A, resinas epoxi tipo bisfenol F, resinas epoxi tipo bisfenol S, resinas epoxi tipo fenol novolac, resinas epoxi tipo cresol novolac y resinas epoxi tipo resorcinol; y cianato ésteres tales como 1,1'-bis(4-cianatofenil)etano (por ejemplo AroCy L-10 de Vantico Inc., Brewster, NY), 1,3-bis(4-cianatofenil)-1,1-(1-metiletiliden)benceno (por ejemplo RTX366 de Vantico Inc., Brewster, NY).

Las resinas epoxi son preferentes. La resina epoxi puede estar compuesta de una epoxi trifuncional, difuncional y gran variedad de combinaciones de epoxis difuncionales y trifuncionales. Se pueden utilizar también epoxis tetrafuncionales. Ejemplos de resinas epoxi trifuncionales incluyen triglicidil-*p*-aminofenol y N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina (MY-0510 o MY-0500 de Vantico Inc., Brewster, NY). Ejemplos de resinas epoxi difuncionales que se pueden utilizar en la resina incluyen resinas epoxi Bis-F, tales como GY-281, LY-9703 y GY-285, de Vantico Inc., Brewster, NY. Las resinas epoxi Bis-A, tales como GY-6010 (Vantico Inc., Brewster, NY), Epon 828 (Resolution Performance Products) y DER 331 (Dow Chemical, Midland, MI) son resinas epoxi tipo bisfenol-A adecuadas y también se pueden utilizar. Un ejemplo de epoxi tetrafuncional es tetraglicidil-diaminodifenil-metano (MY-721, MY-720 y MY-9512 de Vantico Inc., Brewster, NY). Las resinas epoxi de bis-F preferentes incluyen GY281 y GY285, de Vantico Inc., Brewster, NY. Otras resinas epoxi comerciales que han sido utilizadas en la fabricación de materiales compuestos también son adecuadas. En general, cualquiera de las resinas termoendurecibles que han sido utilizadas en la preparación de materiales compuestos es adecuada para hacer uso de las mezclas resinosas termoendurecibles, siempre que sean compatibles con el componente particulado. Un componente de resina preferente contiene una combinación de MY721 y MY0510 o resinas equivalentes. Preferentemente las dos resinas están mezcladas en cantidades en peso aproximadamente iguales. Otros ejemplos preferentes de componentes de resina incluyen mezclas resinosas con viscosidades más altas, tales como mezclas de DER 331 y DEN 439, que preferentemente se mezclan también en cantidades iguales. DEN 439 es una resina epoxi tipo fenol novolac de Dow Chemical (Midland, Michigan).

El componente de endurecimiento puede incluir cualquiera de los agentes de endurecimiento conocidos para el endurecimiento térmico de resinas. Como es bien sabido, los agentes de endurecimiento se pueden utilizar solos o en combinación. Agentes de endurecimiento adecuados incluyen: anhídridos; ácidos de Lewis tales como BF_3 ; aminas aromáticas tales como dicianodiamida; 3,3-diaminodifenilsulfona (3,3-DDS); amino o glicidil-silanos tales como 3-aminopropiltrietoxisilano; CuAcAc/Nonilfenol (1/0,1); 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS); 4,4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metilanolilina), por ejemplo Lonzacure M-MIPA (Lonza Corporation, Fair Lawn, NJ); 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropilanilina), por ejemplo Lonzacure M-DIPA (Lonza Corp., Fair Lawn, NJ). Cuando se seleccionan el o los agentes de endurecimiento adecuados, se debe recordar que es fundamental considerar que deben proporcionar un endurecimiento de la resina a una temperatura que se sitúa por encima de la temperatura de disolución del componente particulado tipo varilla rígida.

La temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible dependerá de los agentes de endurecimiento particulares y de las resinas que se están utilizando, así como de las cantidades relativas de cada uno y del tiempo de endurecimiento deseado. En general, la(s) resina(s) y el(los) agente(s) de endurecimiento se seleccionarán de modo que la temperatura de endurecimiento sea de 120°C y superiores. El límite superior para endurecer las resinas epoxi se sitúa típicamente alrededor de 220°C. Sin embargo, la temperatura de endurecimiento puede depender en gran medida de la combinación del componente de resina particular/componente de endurecimiento. La(s) resina(s) y lo(s) agente(s) de endurecimiento se seleccionan para proporcionar una mezcla resinosa endurecible con una temperatura de endurecimiento que es lo suficientemente superior a la temperatura de disolución del componente particulado, de forma que la mezcla resinosa termoendurecible se caliente a una temperatura que es suficiente para formar la mezcla termoendurecida sin provocar el endurecimiento de la mezcla. La temperatura de endurecimiento debe encontrarse, en general, entre 20°C y 100°C por encima de la temperatura de disolución del componente particulado. Preferentemente, la temperatura de endurecimiento será entre aproximadamente 30°C y 50°C por encima de la temperatura de disolución del componente particulado.

El componente particulado incluye partículas obtenidas a partir de polímeros tipo varilla rígida. Las partículas deben ser lo suficientemente pequeñas como para que puedan dispersarse de forma uniforme en el seno de la mezcla resinosa endurecible (es decir, la combinación de resina y componentes de endurecimiento). Además, las partículas deben ser lo suficientemente pequeñas como para que puedan esencialmente disolverse en el componente de resina cuando se calienta la mezcla termoendurecible hasta temperaturas por encima de la temperatura de disolución de las partículas, pero por debajo de la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible (es decir, la "ventana de procesamiento" para el endurecimiento térmico). Se pueden utilizar distintos tamaños de partículas, dependiendo de la aplicación particular y las propiedades deseadas para el producto final. En general, las partículas deben tener un tamaño entre 0,1 y 1.000 micras. El rango de tamaño de partícula para una mezcla termoendurecible que contiene partículas pequeñas se situará alrededor de 0,1 a 2 micras. Un ejemplo de rango de tamaño de partícula para partículas poliméricas tipo varilla rígida con dimensiones ligeramente más grandes en una mezcla particular es de 5 a 20 micras. Son posibles mezclas que contienen partículas más grandes y un rango más amplio de tamaño de partícula.

El polímero utilizado para elaborar las partículas puede ser cualquiera de los polímeros lineales que se han utilizado como agentes de refuerzo o de endurecimiento en la matriz resinosa de los materiales compuestos. Dichos polímeros son conocidos en la técnica como polímeros "tipo varilla rígida". Los polímeros tipo varilla rígida son polímeros en los que un esfuerzo o una deformación aplicada somete a esfuerzo el esqueleto primario del polímero sin modificar la conformación del polímero. Un polímero no rígido o tradicional es un polímero en el que un esfuerzo o una deformación aplicada provocan un cambio en la conformación. Es preferible que el polímero tipo varilla rígida tenga un esqueleto predominantemente de poli(1,4-fenileno) donde varios grupos R están unidos al esqueleto de fenileno. Los grupos R pueden derivar de una gran variedad de grupos orgánicos, siendo un ejemplo grupos benzoílo. Maxdem/Mississippi Polymer Technologies (San Dimas, California) dispone comercialmente de polímeros tipo varilla rígida bajo la marca PARMAX®. Los polímeros tipo varilla rígida PARMAX® preferentes son PX1000 y PX1200. PX1000 y PX1200 se suministran típicamente como partículas relativamente grandes que se deben moler o procesar de otro modo para obtener partículas dentro del rango de tamaño de 0,1 a 1.000 micras. Se pueden obtener partículas de polímero tipo varilla rígida de tamaños adecuados mediante el procesamiento de las partículas más grandes utilizando técnicas conocidas para formar microesferas uniformes. Ejemplos de estas técnicas incluyen molienda por bolas, molienda por chorro, triturado, secado por aspersión y similares. Son posibles otros procedimientos de procesamiento, incluyendo procesos tales como los descritos en la patente de Estados Unidos US 4.945.154. Véanse también las patentes de Estados Unidos 6.087.467; 5.976.437; 5.659.005; 5.512.630; 5.565.543 y las patentes de Estados Unidos asociadas asignadas a Maxdem para más detalles con relación a los polímeros tipo varilla rígida.

La temperatura de disolución para los polímeros tipo varilla rígida oscilará típicamente entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 125°C. Tal como se ha mencionado anteriormente, la temperatura de disolución del polímero tipo varilla rígida debe encontrarse por debajo de la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible. Esto es necesario para garantizar que el componente particulado se disolverá a temperaturas dentro de la ventana de procesamiento sin iniciarse el proceso de endurecimiento para la mezcla resinosa. El rango de temperaturas que define los límites de la ventana de procesamiento variará según el polímero tipo varilla rígida particular y según la resina endurecible particular. Por ejemplo, PX1000 tiene temperaturas de disolución en las resinas epoxi del orden de 80°C a 90°C. Estas temperaturas definen el límite inferior de la ventana de procesamiento para PX1000, estando definido el límite superior por la temperatura de endurecimiento de la mezcla resinosa endurecible particular que se está utilizando.

La cantidad relativa de los tres ingredientes principales puede variar dependiendo de los compuestos particulares que se están utilizando y de las propiedades deseadas de la mezcla, incluyendo la viscosidad inicial y las temperaturas de endurecimiento, así como los tiempos. La mezcla resinosa termoendurecible incluirá generalmente: del 40 al 70 por ciento en peso de resina termoendurecible; del 10 al 40 por ciento en peso de agente de endurecimiento; y del 5 al 35 por ciento en peso de partículas de polímero tipo varilla rígida. Preferentemente, la mezcla resinosa termoendurecible incluirá: del 50 al 60 por ciento en peso de resina epoxi termoendurecible; del 20 al 30 por ciento en peso de agente de endurecimiento; y del 15 al 25 por ciento en peso de partículas de polímero tipo varilla rígida. Si se desea, se pueden incluir aditivos. Dichos aditivos incluyen colorantes, compuestos intumescientes y otros aditivos convencionales conocidos en la técnica.

Si se desea, el componente de resina y el componente de endurecimiento se pueden mezclar antes de añadir el componente particulado, formando una mezcla resinosa endurecible a la que se añade el componente particulado. Por ejemplo, cuando se utilizan ciertos agentes de endurecimiento sólidos, puede resultar conveniente disolver primero el agente de endurecimiento en la resina que ha sido calentada a una temperatura suficiente para disolver el agente de endurecimiento. Una vez disuelto(s) el(los) agente(s) de endurecimiento, se enfría la mezcla resinosa endurecible resultante hasta una temperatura por debajo de la temperatura de disolución del componente particulado. Entonces se añade el componente particulado a la mezcla resinosa endurecible enfriada. Alternativamente, el agente de endurecimiento y el componente particulado se pueden añadir al componente de resina al mismo tiempo. En general, se pueden añadir los distintos componentes en cualquier orden, tal como se conoce en la técnica, siempre que el resultado final sea una mezcla resinosa termoendurecible que contiene una componente de resina, el componente de endurecimiento y el componente particulado. En general, se prefiere, aunque no se exige, una mezcla a temperatura ambiente o por debajo de la misma. Se pueden mezclar los componentes a temperaturas por encima de temperatura ambiente siempre que la temperatura se sitúe lo suficientemente por debajo de la temperatura de disolución del polímero tipo varilla rígida para impedir toda disolución apreciable del polímero tipo varilla rígida. Es aceptable alguna disolución menor (menos del 5%), siempre que no resulte en un aumento prematuro de la viscosidad de la mezcla.

Una vez preparada la mezcla resinosa termoendurecible, puede utilizarse sola o combinada con fibras para formar un prepreg. Cuando se utiliza sola, la mezcla resinosa termoendurecible se calienta a una temperatura dentro de la ventana de procesamiento durante un tiempo suficiente para disolver el componente particulado y formar la resina termoendurecida. El período de tiempo durante el cual se mantiene la mezcla resinosa termoendurecible a temperaturas dentro de la ventana de procesamiento variará ampliamente según diversos parámetros, incluyendo, pero sin limitarse a, la temperatura, el tipo y el tamaño del polímero tipo varilla rígida, la cantidad de partículas en la mezcla, las combinaciones resina/agente de endurecimiento y las propiedades deseadas del producto final. Como mínimo la mezcla resinosa termoendurecible debe mantenerse a una temperatura dentro de la ventana de procesamiento durante un tiempo suficiente para formar una resina termoendurecida en la que la viscosidad de la resina termoendurecida aumenta a medida que se enfría la resina termoendurecida hasta temperaturas por debajo de la ventana de procesamiento para formar la resina endurecible sólida.

La viscosidad de la mezcla termoendurecible aumenta a medida que las partículas tipo varilla rígida se disuelven a temperaturas dentro de la ventana de procesamiento. En consecuencia, la formación de la resina termoendurecida se puede controlar mediante el calentamiento de la mezcla resinosa termoendurecible y la medida del aumento de la viscosidad a medida que aumenta la temperatura y/o el tiempo dentro de la región de procesamiento. En general, se considera que la resina termoendurecida se forma una vez la mezcla termoendurecible haya experimentado un incremento sustancial de la viscosidad. Se considera que el aumento sustancial de la viscosidad tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla resinosa termoendurecible dentro de la ventana de procesamiento es al menos 10 veces la viscosidad de la mezcla resinosa termoendurecible cuando entra en la ventana de procesamiento. Preferentemente, la mezcla termoendurecible se calienta a una temperatura dentro de la ventana de procesamiento durante un tiempo suficiente para conseguir una viscosidad que se encuentre cerca de (es decir dentro de un 20%) o a la viscosidad máxima que se puede obtener dentro de la ventana de procesamiento. La viscosidad máxima que se puede obtener para una mezcla termoendurecible particular se puede determinar mediante ensayos rutinarios. La viscosidad final deseada de la resina termoendurecida se puede obtener seleccionando una amplia variedad de combinaciones de temperaturas de procesamiento y tiempos de calentamiento. En general, los tiempos de calentamiento disminuyen a medida que la temperatura de procesamiento aumenta.

Una vez alcanzada la máxima viscosidad, se enfría la resina termoendurecida hasta una temperatura fuera de la ventana de procesamiento para formar la resina sólida endurecible. Es importante tener en cuenta que la mezcla no se calienta hasta la temperatura de endurecimiento de la(s) resina(s) con el fin de garantizar que no tenga lugar ningún avance de la resina hacia el endurecimiento final. También es importante que la temperatura sea lo suficientemente alta durante un tiempo suficiente como para esencialmente fundir el polímero tipo varilla rígida. Se considera que el polímero tipo varilla rígida está sustancialmente fundido cuando queda en la mezcla menos del 10 por ciento del polímero tipo varilla rígida inicial. La viscosidad máxima en la ventana de procesamiento coincide normalmente con la fusión sustancialmente completa de las partículas de polímero tipo varilla rígida.

La Fig. 1 describe la relación entre la viscosidad y la temperatura genérica de un ejemplo de resina termoendurecible cuando se procesa la mezcla termoendurecible de acuerdo con la presente invención para formar el producto resinoso finalmente curado. La mezcla resinosa termoendurecible es inicialmente una pasta líquida

relativamente viscosa a temperaturas inferiores a 50°C como se muestra en 1. Al calentarse la mezcla termoendurecible hasta la temperatura de disolución del polímero tipo varilla rígida (extremo izquierdo de la ventana de procesamiento), la viscosidad cae, como muestra la línea A. A medida que la temperatura de la mezcla resinosa termoendurecible entra en la ventana o región de procesamiento, la viscosidad aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo en el punto 2, tal como representa la línea B. El máximo de viscosidad en este ejemplo genérico tiene lugar a una temperatura que se encuentra cerca, pero que es inferior, a la temperatura de endurecimiento de la resina termoendurecible (extremo derecho de la ventana de procesamiento). En el punto 2, se piensa que las partículas tipo varilla rígida están sustancialmente disueltas y que la mezcla resinosa termoendurecible es ahora una resina termoendurecida. Se debe observar que la ventana de procesamiento representada en la Fig. 1 es general en su naturaleza. La presente ventana de procesamiento variará con cada tipo diferente de combinación de resina/polímero tipo varilla rígida. La curva de viscosidad variará también dependiendo de la temperatura de procesamiento elegida. Es preferente que la ventana de procesamiento sea lo más amplia como sea posible. Tal como se ha mencionado anteriormente, el extremo izquierdo de la ventana de procesamiento viene determinado por el punto de disolución del polímero tipo varilla rígida y el extremo derecho viene determinado por la temperatura de endurecimiento de la resina. Típicamente, la amplitud entre los extremos izquierdo y derecho de la ventana de procesamiento debe ser al menos de 20°C e inferior a 100°C.

Una vez alcanzado el Punto 2 en la Fig. 1, se enfría la resina termoendurecida a temperatura ambiente (Punto 3 en la Fig. 1), como muestra la línea C. En el punto 3, la resina es un sólido muy viscoso que se encuentra en un estado no endurecido. Para endurecer el sólido en el Punto 3, se calienta el material hasta la temperatura de endurecimiento final. En la Fig. 1, la temperatura de endurecimiento final se encuentra alrededor de 180°C. La viscosidad de la resina completamente endurecida se muestra en el Punto 4. El perfil de viscosidad de la resina endurecible sólida desde el Punto 3 hasta el Punto 4 sigue las líneas C y D. Como se puede observar en la Fig. 1, la viscosidad del sólido endurecible de acuerdo con la presente invención está cerca de la viscosidad del producto endurecido. La formación de dicha resina sólida intermedia no endurecida altamente viscosa es una importante característica que proporciona la capacidad de fabricar piezas grandes y complejas sin necesitar autoclave.

La descripción anterior ha sido destinada al procesamiento de la mezcla resinosa termoendurecible por sí misma en productos endurecidos. Este tipo de procesamiento es útil en situaciones donde la mezcla resinosa se está utilizando sola como adhesivo, ligante o revestimiento. En estas situaciones, la resina endurecible sólida puede contener determinados aditivos conocidos en la técnica para su uso en adhesivos poliméricos. El uso preferente de la mezcla resinosa termoendurecible es en combinación con fibras de refuerzo para formar materiales compuestos. La mezcla resinosa termoendurecible se puede utilizar en procedimientos de apilamiento en "húmedo", donde la mezcla resinosa se va impregnando en las fibras a medida que las fibras se colocan en el molde u otro equipo de fabricación. Sin embargo, el uso preferente se encuentra en la formación de un prepeg donde el tejido está pre-impregnado con la mezcla termoendurecible antes del apilamiento en el molde u otro proceso.

Un procedimiento ilustrativo de la utilización de la mezcla resinosa termoendurecible para formar una pieza por medio de un prepeg se muestra esquemáticamente en la Fig. 2. Se muestra en 10 una vista esquemática de la sección lateral de un ejemplo de prepeg. El prepeg 10 incluye la mezcla resinosa termoendurecible 12 y las fibras 14. Los especialistas en la técnica entenderán que el prepeg 10 se muestra en forma simplificada con propósitos ilustrativos. El dibujo no está a escala con respecto a la cantidad relativa de matriz resinosa 12 y fibras 14.

Las fibras 14 pueden ser de un tipo cualquiera de entre los tipos de fibras utilizados en la realización de estructuras compuestas. Ejemplos de fibras incluyen vidrio, grafito, boro, cerámica y aramida. Las fibras preferentes son aquellas de grafito y vidrio. El diámetro de las fibras y el número de fibras por estopa puede variar ampliamente, dependiendo de los requisitos particulares de la estructura que se esté realizando. Para grandes piezas compuestas, se utilizan típicamente estopas que contienen hasta 12 mil fibras (12K). En general, cualquiera de los tipos, tamaños y orientaciones de fibras que se han venido utilizando para realizar preregs termoendurecibles se pueden utilizar también en combinación con la mezcla resinosa termoendurecible. Para piezas estructurales, son preferentes orientaciones de estopa o de fibra unidireccionales y tejidas.

El prepeg 10 se puede obtener mediante cualquiera de los procedimientos de pre-impregnación de fibras conocidos. En general, la mezcla resinosa termoendurecible puede ser sustituida por cualquiera de las resinas termoendurecibles normalmente utilizadas en la elaboración de un prepeg. Como es bien sabido, la cantidad de resina presente en el prepeg se controla cuidadosamente para proporcionar una relación en peso entre la fibra y la resina que proporcione la máxima resistencia estructural con el peso total más ligero posible del material compuesto. Para grandes estructuras, un prepeg con un área de fibras de peso de 145 gramos por metro cuadrado (gsm) hasta fibras de 300 gsm son preferentes, con un contenido en resina del orden del 35 por ciento en masa.

Una vez formado el prepeg 10, se coloca en el molde u otro dispositivo de conformación y se calienta tal como se indica en 16 hasta una temperatura dentro de la ventana de procesamiento, durante un tiempo suficiente para formar un prepeg termoendurecido (Punto 2 en la Fig. 1). El prepeg termoendurecido se enfría entonces hasta temperatura ambiente para formar una estructura de prepeg endurecible sólida 18. Se aplica entonces un segundo prepeg 20 al prepeg sólido 18. El segundo prepeg 20 se elabora también a partir de una resina termoendurecida 22 de acuerdo con la presente invención y las fibras 24. El segundo prepeg 20 se calienta a una temperatura dentro de la ventana de procesamiento y se comprime contra el prepeg sólido 18 a la presión de consolidación deseada tal como se muestra en

26. El cuerpo sólido resultante se enfría hasta temperatura ambiente para formar un cuerpo consolidado sólido 28. El cuerpo consolidado 28 se puede almacenar entonces indefinidamente a temperatura ambiente. Si se desea, capas de prepreg adicionales compuestas de resina termoendurecible y fibras se pueden añadir al cuerpo consolidado 28 utilizando el mismo proceso básico de calentamiento del prepreg hasta una temperatura dentro de la ventana de procesamiento y aplicando suficiente presión para consolidar la capa calentada adicional con el cuerpo sólido 28.

El endurecido del cuerpo sólido 28 se lleva a cabo mediante calentamiento hasta la temperatura de endurecimiento durante un tiempo suficiente para formar la pieza endurecida 30. Aunque el endurecimiento final del cuerpo sólido se puede llevar a cabo bajo condiciones de presión ambiente, puede resultar conveniente aplicar cierta presión durante la etapa de endurecimiento para garantizar la consolidación completa de la pieza endurecida. Sin embargo, no son necesarias las altas presiones típicamente presentes en un autoclave.

El proceso anterior es sólo un ejemplo. El orden de las operaciones de procesamiento puede variar si así se desea. Por ejemplo, la segunda pieza de prepreg 20 puede ponerse en contacto con la pieza sólida de prepreg 18 y se puede aplicar el grado deseado de presión antes de calentar el prepreg 20. Se calienta el prepreg 20 después de su contacto con el prepreg sólido 18 hasta una temperatura dentro o por encima de la ventana de procesamiento y luego se enfría. Se elimina la presión aplicada después del enfriamiento. Alternativamente, si se desea, la etapa de contacto, la etapa de aplicación de presión y la etapa de calentamiento podrían realizarse todas simultáneamente. Además, la etapa de enfriamiento y la etapa de eliminación de presión podrían realizarse también simultáneamente. Lo importante es que se aplique la presión deseada mientras tiene lugar el calentamiento, no después, para que cuando tenga lugar la función de termoendurecimiento, el prepreg se encuentre bajo presión y se termoendurezca en la forma compactada o con el espesor deseado.

Los ejemplos de puesta en práctica son los siguientes.

Ejemplo 1

Se elaboró una mezcla resinosa termoendurecible de acuerdo con la presente invención utilizando dos resinas epoxi (MY721 y MY0510) para formar el componente de resina y dos agentes de endurecimiento (4,4'-DDS y 3,3'-DDS) para formar el componente de endurecimiento. Se combinaron las resinas epoxi y se calentaron hasta una temperatura de 88°C. Se añadió el 4,4'-DDS y se mezcló dentro durante 15 minutos, seguido de adición del 3,3'-DDS y su mezcla durante 5 minutos más para garantizar la disolución completa de los agentes de endurecimiento. Se enfrió la mezcla resinosa endurecible resultante hasta 65-70°C. Se añadió entonces el polímero tipo varilla rígida y se mezcló durante 5 minutos. La mezcla termoendurecible resultante tenía la siguiente composición:

| Porcentaje en Peso | |
|------------------------------------|------|
| Mezcla Resinosa Endurecible | |
| Epoxi MY721 | 27,1 |
| Epoxi MY0510 | 27,1 |
| 4,4'-DDS | 2,6 |
| 3,3'-DDS | 23,2 |
| Componente Particulado | 20,0 |

Se formó el Componente Particulado mediante molienda por bolas de partículas de PX1000, según se recibieron de Maxdem/Mississippi Polymer Technologies Inc., con media pulgada de medios cerámicos, durante 16 horas, para formar un polvo seco de partículas en un rango de tamaño de 5 a 20 micras.

La mezcla resinosa termoendurecible se calentó hasta una temperatura de 120°C para formar una resina termoendurecida. La resina termoendurecida se enfrió entonces hasta temperatura ambiente para formar una resina endurecible sólida. La resina endurecible sólida se calentó luego hasta 180°C para formar el producto endurecido. Se muestra en la Fig. 3 el perfil de viscosidad en función de la temperatura para esta mezcla resinosa termoendurecible particular. El PX1000 se disolvió completamente en el componente líquido a medida que la temperatura de la mezcla pasaba de 85°C a 120°C y la viscosidad de la mezcla aumentó en tres órdenes de magnitud. La viscosidad mínima de la mezcla era de 28 poises a 87°C, aumentando la viscosidad hasta un máximo en la ventana de procesamiento de más de 30.000 poises a 120°C. Este incremento de viscosidad se consiguió sin ningún progreso químico apreciable de la reacción de endurecimiento. Cuando la mezcla se calienta después, tal como se muestra en la Fig. 3, la viscosidad cae inicialmente y luego aumenta hasta el producto endurecido final. Sin embargo, cuando la resina termoendurecida se enfría hasta temperatura ambiente (no representado en la Fig. 3), la resina termoendurecida forma un sólido con una viscosidad muy por encima de 1 millón de poises. Esta resina termoendurecida resultante se puede calentar entonces para formar el producto endurecido final.

Pequeñas muestras de la mezcla resinosa termoendurecible se calentaron hasta una temperatura de 120°C u 80°C durante 1 a 2 minutos. Las muestras calentadas hasta una temperatura más alta dentro de la ventana de procesamiento formaron resinas endurecibles sólidas cuando se enfriaron a temperatura ambiente. Las muestras calentadas hasta una temperatura más baja fuera de la ventana de procesamiento permanecieron flexibles y de tipo líquido cuando se enfriaron a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Se elaboró una mezcla resinosa termoendurecible de acuerdo con la presente invención según el Ejemplo 1, salvo que se utilizó Parmax 1200 como componente particulado en lugar de Parmax 1000. El Parmax 1200, según se recibió del fabricante, se trituró en húmedo en múltiples lotes hasta un tamaño de partícula del orden de aproximadamente 5-30 micras. El tiempo de molienda fue de 20-26 horas y se utilizó media pulgada de medios cerámicos de la misma forma que en el Ejemplo 1.

Se muestran en las Fig. 4-7 los resultados de las pruebas térmicas de la mezcla resinosa termoendurecible. Como se muestra en la Fig. 4, se calentó la mezcla resinosa termoendurecible hasta el límite inferior de la ventana de procesamiento (Curva X) y luego se enfrió hasta temperatura ambiente, seguido de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de endurecimiento (Curva Y). Las curvas en las Fig. 4-7 están marcadas con números y letras que corresponden a las curvas generalizadas de procesamiento mostradas en la Fig. 1.

Como se muestra en la Fig. 5, se calentó la mezcla resinosa termoendurecible (punto 1 a punto 2) y luego se enfrió (punto 3) de acuerdo con la presente invención para formar una mezcla termoendurecida, que se endureció entonces mediante calentamiento desde el punto 3 hasta el punto 4. La Fig. 6 es un gráfico de la viscosidad frente al tiempo (curva X) y a la temperatura (curva Y) para la mezcla resinosa termoendurecible cuando se calienta desde temperatura ambiente hasta el límite superior de la ventana de procesamiento (130°C) y se mantiene a dicha temperatura durante 1 hora. La Fig. 7 es un gráfico de la viscosidad en función de la temperatura para una mezcla resinosa termoendurecible de acuerdo con este Ejemplo, donde la mezcla resinosa termoendurecible ha sido mantenida previamente al límite inferior de temperatura de la ventana de procesamiento (80°C) durante 60 minutos (curva X). La Fig. 7 muestra también la viscosidad con respecto a la temperatura para la misma mezcla resinosa termoendurecible que ha sido mantenida previamente al límite superior de temperatura de la ventana de procesamiento (130°C) durante 60 minutos (curva Y).

Ejemplo 3

Se elaboró una mezcla resinosa termoendurecible de acuerdo con la presente invención mediante la utilización de dos resinas epoxi (DER 331 y DER 439) para formar el componente de resina y un agente de endurecimiento (4,4'-DDS) para formar el componente de endurecimiento. Se combinaron las resinas epoxi y se calentaron hasta una temperatura de 90°C. Se añadió el 4,4'-DDS y se mezcló dentro durante 15 minutos bajo vacío para garantizar la disolución completa del agente de endurecimiento. Se enfrió la mezcla resinosa endurecible resultante hasta 71°C. Se añadió entonces el mismo polímero tipo varilla rígida que el utilizado en el Ejemplo 2 (Parmax 1200) y se mezcló durante 5 minutos. La mezcla termoendurecible resultante tenía la siguiente composición:

Porcentaje en Peso

Mezcla Resinosa Endurecible

| | |
|-------------------------------|-------------|
| Epoxi DER 331 | 30,3 |
| Epoxi DER 439 | 30,3 |
| 4,4'-DDS | 19,4 |
| 3,3'-DDS | -- |
| Componente Particulado | 20,0 |

Se muestran en las Fig. 8-11 los resultados de las pruebas térmicas de la mezcla resinosa termoendurecible. La Fig. 8 es un gráfico de la viscosidad en función de la temperatura para una mezcla resinosa termoendurecible de acuerdo con este Ejemplo, donde la mezcla resinosa termoendurecible se calienta hasta el límite inferior de la ventana de procesamiento (80°C) y luego se enfría hasta temperatura ambiente, seguido de su calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de endurecimiento. Las curvas en las Fig. 8-11 están marcadas también con números y letras que corresponden a las curvas generalizadas de procesamiento mostradas en la Fig. 1.

Como se muestra en la Fig. 9, se calentó la mezcla resinosa termoendurecible (punto 1 a punto 2) y luego se enfrió (punto 3) de acuerdo con la presente invención para formar una mezcla termoendurecida, que se endureció entonces mediante su calentamiento desde el punto 3 hasta el punto 4. La Fig. 10 es un gráfico de la viscosidad en

función del tiempo (curvas X) y de la temperatura (curvas Y) para la mezcla resinosa termoendurecible cuando se calienta desde temperatura ambiente hasta el límite superior de la ventana de procesamiento (130°C) y se mantiene a dicha temperatura durante 1 hora (Curvas Xu e Yu). Se muestra también la viscosidad en función del tiempo y la temperatura para la mezcla resinosa termoendurecible cuando se calienta desde temperatura ambiente hasta el límite inferior de la ventana de procesamiento (80°C) y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora.

La Fig. 11 muestra también un gráfico de la viscosidad con respecto a la temperatura para la misma mezcla resinosa termoendurecible, donde la mezcla resinosa se ha mantenido previamente al límite inferior de temperatura de la ventana de procesamiento durante 60 minutos (curva X) y donde la mezcla resinosa termoendurecible se ha mantenido previamente al límite superior de temperatura de la ventana de procesamiento durante 60 minutos (curva Y). Existe una diferencia sustancial en el retardo de fase de la mezcla resinosa termoendurecible de este Ejemplo al calentarse desde el punto 1 al punto 2 y luego enfriarse hasta el punto 3. El retardo de fase se denomina habitualmente en términos de "tan-delta". La tan-delta inicial de la mezcla resinosa en el punto 1 es superior a 1, lo que indica un comportamiento similar al líquido. Después de su calentamiento hasta el punto 2 y su enfriamiento hasta el punto 3, la mezcla termoendurecida resultante es sustancialmente similar a un sólido con una tan-delta que se encuentra cerca de cero.

Habiéndose descrito ejemplos de realizaciones de la presente invención, los especialistas en la técnica deben observar que las descripciones incluidas son sólo ilustrativas y que se pueden aportar varias otras alternativas, adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. En consecuencia, la presente invención no se limita a las realizaciones y ejemplos preferentes mencionados anteriormente, sino que viene limitada solamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Resina endurecible sólida elaborada mediante el proceso que comprende las etapas de:
 - A. proporcionar una mezcla termoendurecible que incluye un componente de resina, un componente de endurecimiento y un componente particulado, teniendo dicha mezcla termoendurecible una temperatura de endurecimiento de modo tal que dicha mezcla termoendurecible forme una resina endurecida cuando se calienta a una temperatura igual o superior a la citada temperatura de endurecimiento y donde dicho componente particulado comprende partículas de un polímero tipo varilla rígida que tiene una temperatura de disolución, disolviéndose dichas partículas de polímero tipo varilla rígida en el citado componente de resina, estando presente dicho componente particulado en una cantidad tal que la citada mezcla resinosa termoendurecible forma una mezcla termoendurecida cuando se calienta dicha mezcla resinosa termoendurecible a una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución de dicho polímero tipo varilla rígida y por debajo de la citada temperatura de endurecimiento de la mezcla termoendurecible;
 - B. calentar la mezcla resinosa termoendurecible hasta una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución del mencionado polímero tipo varilla rígida y por debajo de la temperatura de endurecimiento de la citada mezcla termoendurecible durante un tiempo suficiente para formar dicha mezcla termoendurecida; y
 - C. enfriar dicha mezcla termoendurecida hasta una temperatura por debajo de la temperatura de disolución de dicho polímero tipo varilla rígida para formar la citada resina endurecible sólida.
2. Cuerpo compuesto de una resina endurecible sólida que comprende fibras y una resina endurecible sólida según la reivindicación 1.
3. Resina endurecible sólida según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho polímero tipo varilla rígida tiene un esqueleto de 1,4-fenileno.
4. Resina endurecible sólida según la reivindicación 1, caracterizada porque la temperatura de endurecimiento de dicha mezcla termoendurecible se sitúa por encima de 120°C.
5. Resina endurecible sólida según la reivindicación 1, caracterizada porque la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida se encuentra entre 75°C y 125°C.
6. Método para elaborar una resina endurecible sólida que comprende las etapas de:
 - A. proporcionar una mezcla termoendurecible que incluye un componente de resina, un componente de endurecimiento y un componente particulado, teniendo dicha mezcla termoendurecible una temperatura de endurecimiento de modo tal que dicha mezcla termoendurecible forme una resina endurecida cuando se calienta a una temperatura igual o superior a la citada temperatura de endurecimiento y donde el mencionado componente particulado comprende partículas de un polímero tipo varilla rígida que tienen una temperatura de disolución, disolviéndose dichas partículas de polímero tipo varilla rígida en dicho componente de resina, estando presente dicho componente particulado en una cantidad tal que dicha mezcla resinosa termoendurecible forme una mezcla termoendurecida cuando se calienta dicha mezcla resinosa termoendurecible a una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida y por debajo de la citada temperatura de endurecimiento de la mezcla termoendurecible;
 - B. calentar la mezcla resinosa termoendurecible hasta una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida y por debajo de la temperatura de endurecimiento de dicha mezcla termoendurecible durante un tiempo suficiente para formar la citada mezcla termoendurecida; y
 - C. enfriar dicha mezcla termoendurecida hasta una temperatura por debajo de la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida para formar dicha resina endurecible sólida.
7. Método para elaborar un prepreg endurecible sólido que comprende las etapas de:
 - A. combinar fibras con una mezcla resinosa termoendurecible para formar una capa de prepreg termoendurecible, comprendiendo dicha mezcla resinosa termoendurecible un componente de resina, un componente de endurecimiento y un componente particulado, teniendo dicha mezcla termoendurecible una temperatura de endurecimiento de modo tal que dicha mezcla termoendurecible forme una resina endurecida cuando se calienta a una temperatura igual o superior a la citada temperatura de endurecimiento y donde dicho componente particulado comprende partículas de un polímero tipo varilla rígida que tienen una temperatura de disolución, disolviéndose dichas partículas de polímero tipo varilla rígido en dicho componente de resina, estando presente dicho componente particulado en una cantidad tal que dicha mezcla resinosa

termoendurecible forme una mezcla termoendurecida cuando se calienta dicha mezcla resinosa termoendurecible a una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución de dicho polímero tipo varilla rígida y por debajo de la citada temperatura de endurecimiento de la mezcla termoendurecible;

- 5
 - B. calentar la capa de prepreg termoendurecible hasta una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida y por debajo de la temperatura de endurecimiento de dicha mezcla termoendurecible durante un tiempo suficiente para formar un prepreg termoendurecido; y
 - C. enfriar dicho prepreg termoendurecido hasta una temperatura por debajo de la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida para formar el mencionado prepreg endurecible sólido.
- 10
 8. Método para elaborar un prepreg endurecible sólido según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho polímero tipo varilla rígida tiene un esqueleto de 1,4-fenileno.
 9. Método para elaborar un prepreg endurecible sólido según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura de endurecimiento de dicha mezcla termoendurecible se sitúa por encima de 120°C.
 10. Método para elaborar un prepreg endurecible sólido según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida se encuentra entre 75°C y 125°C.
- 15
 11. Método para elaborar un cuerpo compuesto endurecible sólido que comprende las etapas de:
 - 20
 - A. combinar fibras con una mezcla resinosa termoendurecible para formar al menos dos capas de prepreg termoendurecibles, comprendiendo dicha mezcla resinosa termoendurecible un componente de resina, un componente de endurecimiento y un componente particulado, teniendo dicha mezcla termoendurecible una temperatura de endurecimiento de modo tal que dicha mezcla termoendurecible forme una resina endurecida cuando se calienta a una temperatura igual o superior a dicha temperatura de endurecimiento y donde dicho componente particulado comprende partículas de un polímero tipo varilla rígida que tienen una temperatura de disolución, disolviéndose dichas partículas de polímero tipo varilla rígida en dicho componente de resina, estando presente dicho componente particulado en una cantidad tal que dicha mezcla resinosa termoendurecible forme una mezcla termoendurecida cuando se calienta la citada mezcla resinosa termoendurecible a una temperatura que es igual o superior a la temperatura de disolución del mencionado polímero tipo varilla rígida y por debajo de la citada temperatura de endurecimiento de la mezcla termoendurecible;
 - 25
 - B. colocar dichas al menos dos capas de prepreg termoendurecibles juntas para formar un cuerpo de prepreg termoendurecible
 - 30
 - C. calentar dicho cuerpo de prepreg termoendurecible a una temperatura igual o superior a la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida y por debajo de la temperatura de endurecimiento de la mencionada mezcla termoendurecible durante un tiempo suficiente para endurecer dichas capas de prepreg y formar un cuerpo de prepreg termoendurecido; y
 - 35
 - D. enfriar dicho cuerpo de prepreg termoendurecido hasta una temperatura por debajo del punto de fusión del citado polímero tipo varilla rígida para formar dicho cuerpo compuesto endurecible sólido.
 - 40
 12. Método para elaborar un cuerpo compuesto endurecible sólido según la reivindicación 11, caracterizado porque el citado polímero tipo varilla rígida tiene un esqueleto de 1,4-fenileno.
 13. Método para elaborar un cuerpo compuesto endurecible sólido según la reivindicación 11, caracterizado porque la temperatura de endurecimiento de la citada mezcla termoendurecible se sitúa por encima de 120°C.
 - 45
 14. Método para elaborar un cuerpo compuesto endurecible sólido según la reivindicación 11, caracterizado porque la temperatura de disolución del citado polímero tipo varilla rígida se encuentra entre 75°C y 125°C.
 15. Método para elaborar una capa compuesta endurecida que comprende la etapa de calentamiento del prepreg endurecible sólido realizado según la reivindicación 7 a una temperatura igual o superior a dicha temperatura de endurecimiento bajo presión ambiente durante un tiempo suficiente para formar la citada capa compuesta endurecida.
 16. Método para elaborar un cuerpo compuesto endurecido que comprende la etapa de calentamiento del cuerpo compuesto endurecible sólido realizado según la reivindicación 11 a una temperatura igual o superior a dicha

temperatura de endurecimiento bajo presión ambiente durante un tiempo suficiente para formar dicha capa compuesta endurecida.

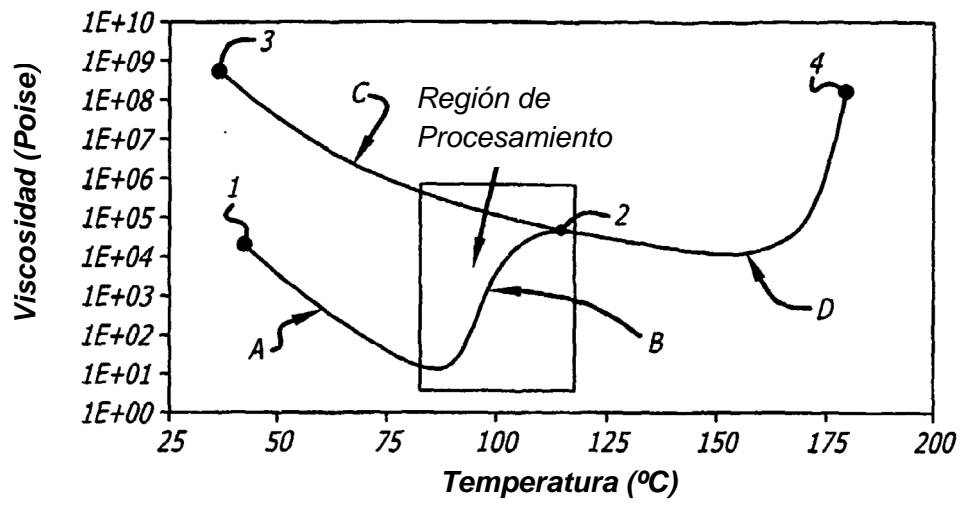


FIG. 1

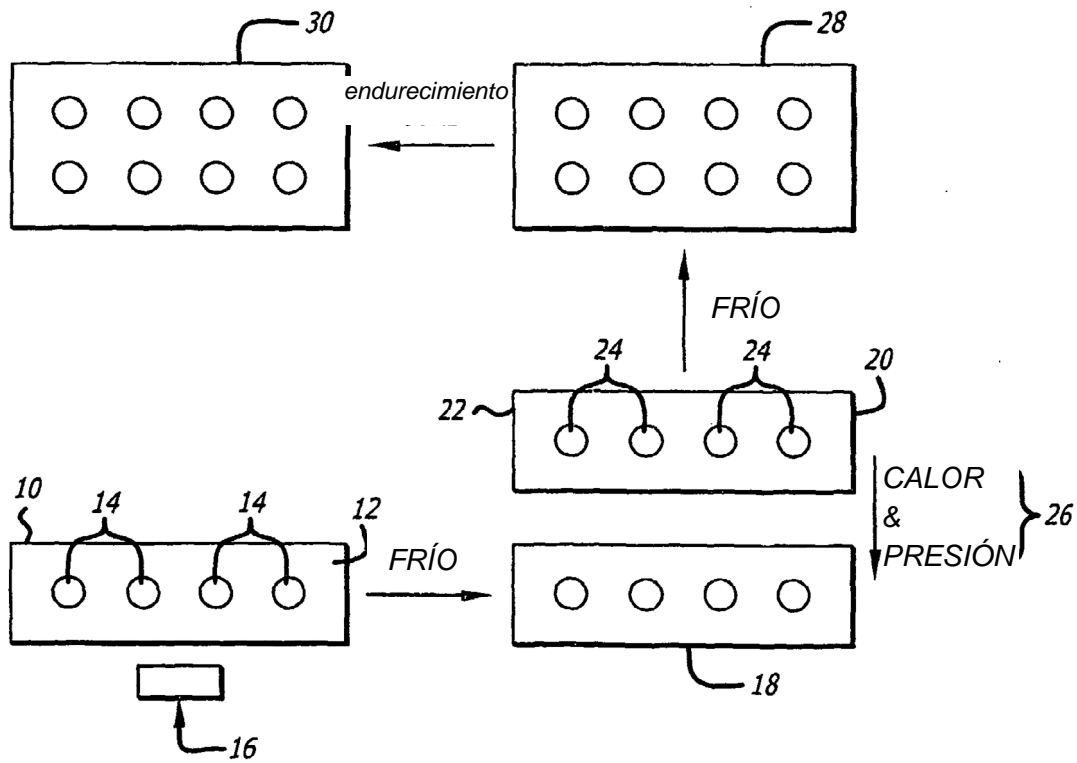


FIG. 2

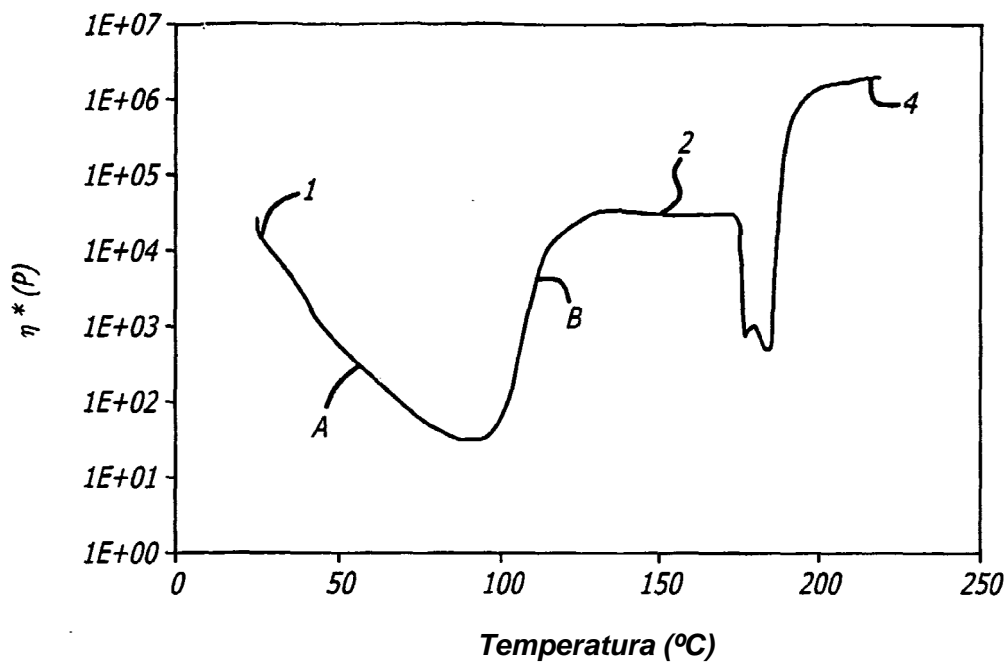


FIG. 3

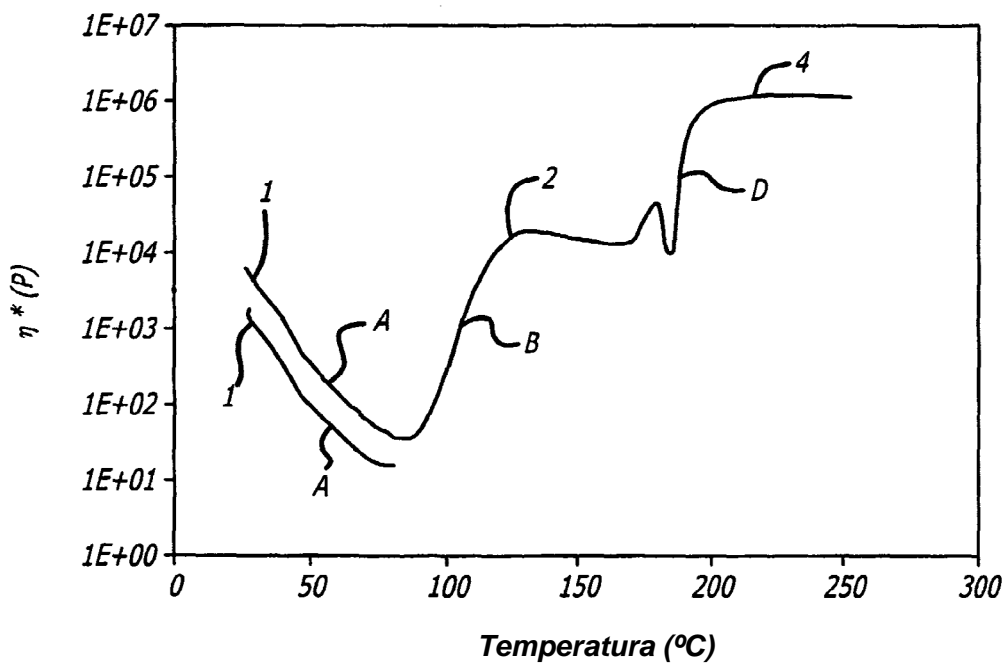


FIG. 4

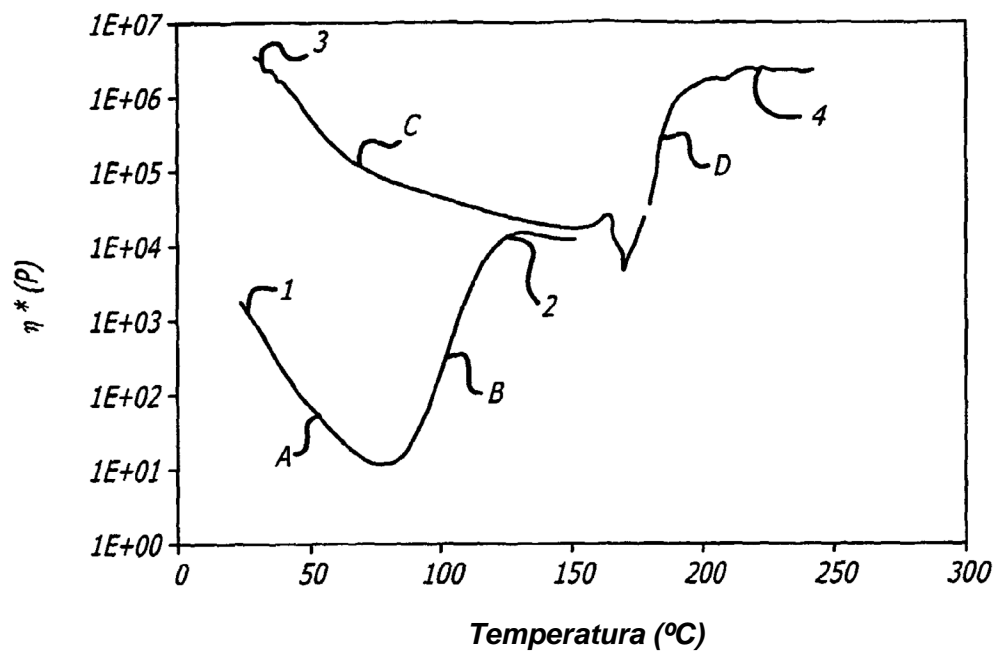


FIG. 5

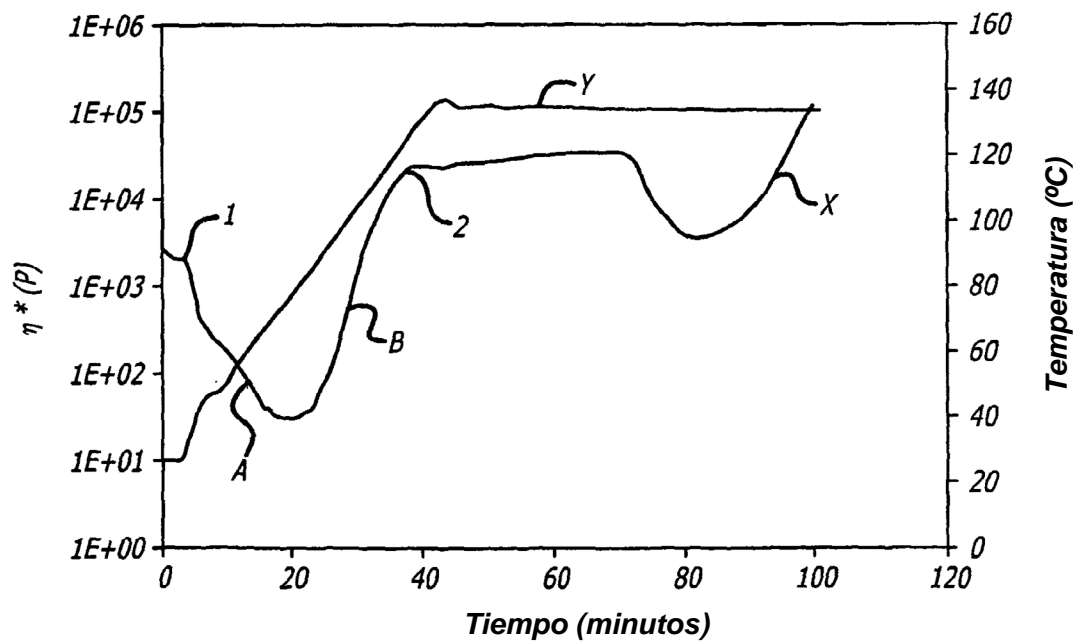


FIG. 6

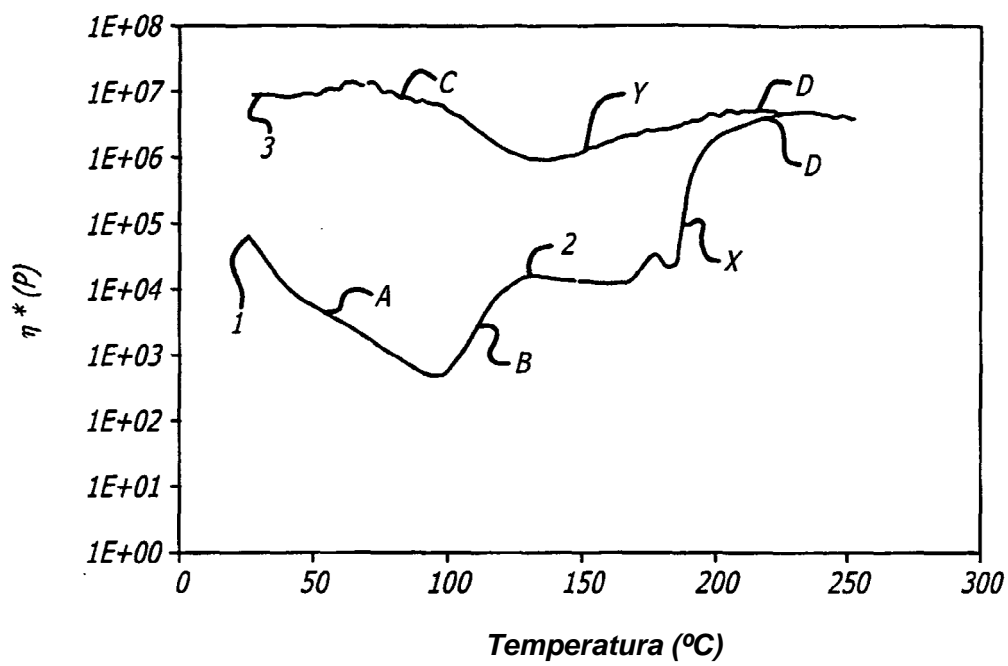


FIG. 7

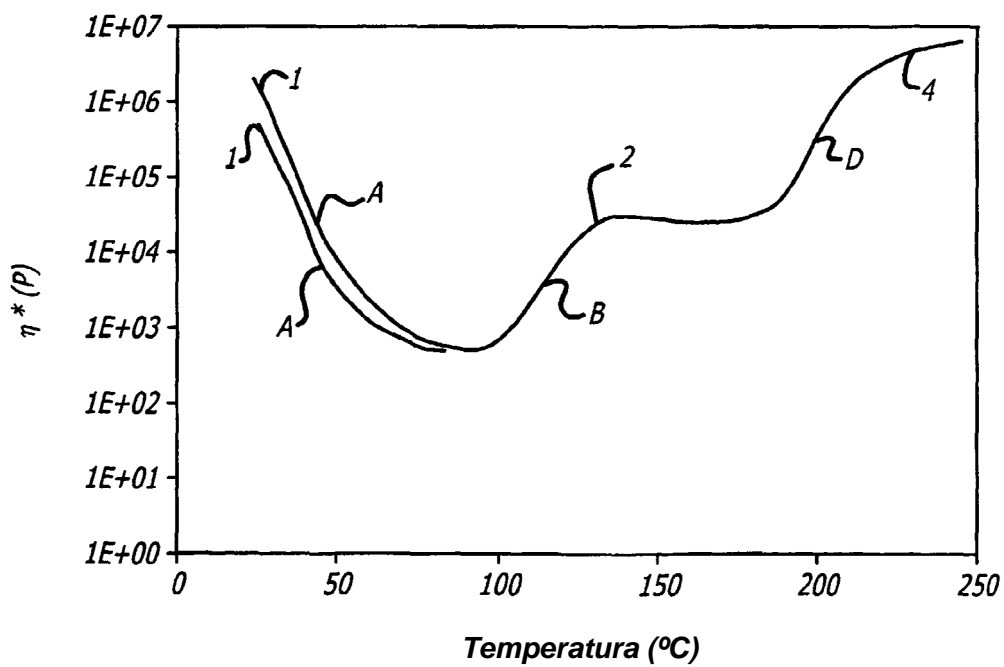


FIG. 8

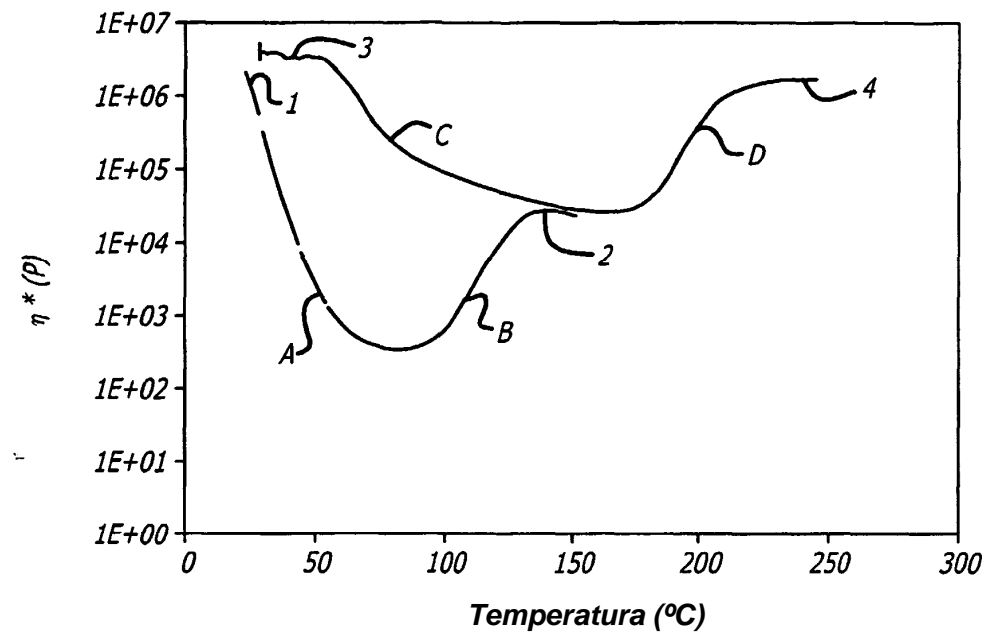


FIG. 9

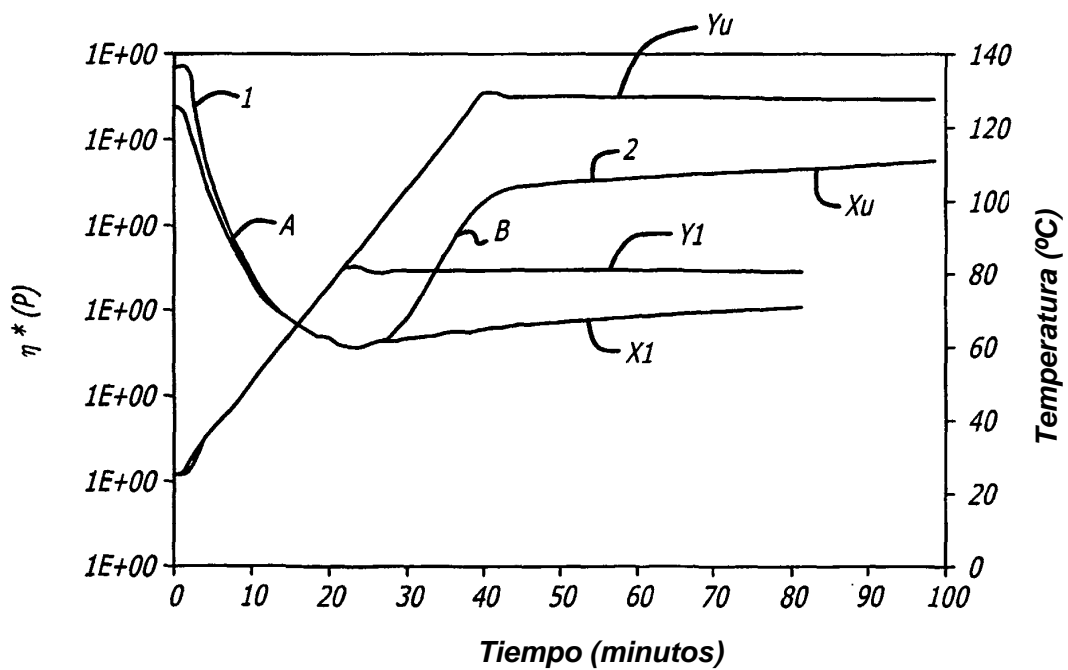
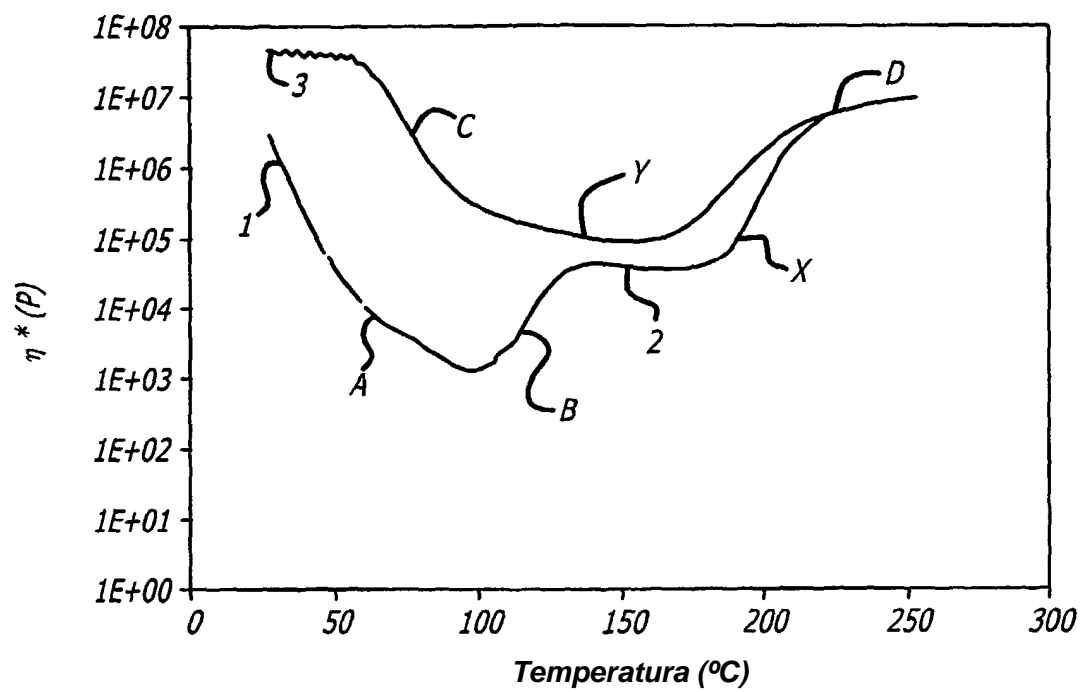


FIG. 10

**FIG. 11**