



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 573**

51 Int. Cl.:

C08G 59/38 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08727252 .2**

96 Fecha de presentación : **02.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2147035**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54

Título: **Materiales compuestos preimpregnados con rendimiento mejorado.**

30

Prioridad: **17.04.2007 US 787700**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73

Titular/es: **HEXCEL CORPORATION**
11711 Dublin Boulevard
Dublin, California 94568, US

72

Inventor/es: **Tilbrook, David;**
Blair, Dana;
Boyle, Maureen y
Mackenzie, Paul

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 573 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos preimpregnados con rendimiento mejorado

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere, en general, a material compuesto preimpregnado (prepeg) que se usa para fabricar piezas de materiales compuestos de alto rendimiento. Más particularmente, la invención está dirigida a proporcionar prepeg que pueden curarse/moldearse para formar piezas de materiales compuestas que tengan mejor resistencia y mejor tolerancia a los daños.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los materiales compuestos están generalmente compuestos de una matriz de resina y fibras de refuerzo en como los dos constituyentes principales. Los materiales compuestos a menudo son necesarios en entornos exigentes, tales como en el campo de la industria aeroespacial, y, por tanto, los límites físicos y las características del compuesto son de una importancia crucial. En particular, al determinar lo ligero que se pueden fabricar ciertas piezas de materiales compuestas son factores importantes la resistencia a la tracción y el módulo.

- 15 El material compuesto preimpregnado (prepeg) se usa ampliamente en la fabricación de piezas de materiales compuestas. El prepeg es una combinación de una matriz de resina sin curar y de fibras de refuerzo, que está en una forma lista para el moldeo y el curado en la parte compuesta final. Preimpregnando la fibra de refuerzo con resina, el fabricante puede controlar cuidadosamente la cantidad y la localización de la resina que impregna la red de fibras y garantizar que la resina se distribuye en la red tal como se desea. Es bien sabido que la cantidad relativa de las fibras y la resina en una parte compuesta y la distribución de la resina dentro de la red de fibras tiene un gran efecto sobre las propiedades estructurales de la parte. El prepeg es un material preferido para su uso en la fabricación de piezas estructurales de soporte de cargas y, particularmente, en piezas de materiales compuestas del sector aeroespacial. Es importante que estas piezas tengan suficiente resistencia, tolerancia a los daños y otros requisitos que se establecen de forma rutinaria para tales piezas.

- 25 Las fibras de refuerzo de uso habitual en los prepeg aeroespaciales son telas tejidas multidireccionales o cinta unidireccional que contiene fibras que se extienden en paralelo entre sí. Normalmente, las fibras están en forma de haces de numerosas fibras o filamentos individuales que se denominan "estopas". Las fibras o estopas también se pueden cortar en trozos pequeños y orientar de forma aleatoria en la resina para formar una estera no tejida. Estas diversas configuraciones de las fibras de refuerzo se impregnan con una cantidad cuidadosamente controlada de resina no curada. El prepeg resultante normalmente se coloca entre las capas protectoras y se enrolla para almacenamiento o transporte al centro de fabricación.

- 30 Los prepeg también pueden estar en forma de segmentos cortos de cinta unidireccional troceada que están orientados al azar para formar una estera no tejida de cinta unidireccional troceada. Este tipo de prepeg se denomina prepeg "troceado cuasi-isotrópico". El prepeg troceado cuasi-isotrópico es similar al prepeg de estera de fibras no tejidas más tradicional, a excepción de que fragmentos cortos de cinta unidireccional troceada (trozos) están orientados aleatoriamente en la estera en lugar de fibras troceadas.

- 35 La resistencia a la tracción de un material compuesto curado viene dictada en gran medida por las propiedades individuales de la fibra de refuerzo y de la matriz de resina, así como la interacción entre estos dos componentes. Además, la proporción en volumen entre la fibra y la resina es un factor importante. Los compuestos curados que están bajo tensión tienden a fallar a través de un mecanismo de daños acumulados que se producen por múltiples roturas por tensión de los filamentos de fibras individuales localizados en las estopas de refuerzo. Una vez que los niveles de tensión en la resina adyacente a los extremos del filamento roto se hacen demasiado grandes, la totalidad del compuesto puede fallar. Por tanto, la resistencia de la fibra, la resistencia de la matriz y la eficiencia de la disipación del esfuerzo en las proximidades de los extremos del filamento roto contribuirán a la resistencia a la tracción de un material compuesto curado.

- 45 En muchas aplicaciones es deseable maximizar la propiedad de la resistencia a tracción del material compuesto curado. No obstante, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción a menudo pueden tener como resultado efectos negativos sobre otras propiedades deseables, tales como el rendimiento de compresión y la tolerancia a los daños de la estructura del compuesto. Además, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción pueden tener efectos impredecibles sobre la pegajosidad y la duración antes del curado del prepeg. La pegajosidad o adhesividad del prepeg no curado normalmente se denomina "pegajosidad". La pegajosidad de los prepeg no curados es una consideración importante durante las operaciones de apilamiento y de moldeo. Los prepeg con poca o ninguna pegajosidad son difíciles de conformar en laminados que se puedan moldear para formar piezas de materiales compuestas estructuralmente fuertes. Por el contrario, los prepeg con demasiada pegajosidad pueden ser difíciles de manipular y también difíciles de introducir en el molde. Es deseable que los prepeg tengan la cantidad exacta de pegajosidad para asegurar una fácil manipulación y buenas características de laminado/moldeo. En cualquier intento de incrementar la resistencia y/o la tolerancia a los daños de un material compuesto curado

dado, es importante que la pegajosidad del prepreg no curado permanezca dentro de límites aceptables para asegurar una manipulación y moldeo adecuados del prepreg.

El “tiempo de vida útil” del prepreg es el tiempo durante el cual el prepreg puede estar expuesto en condiciones ambientales antes de sufrir un grado aceptable de curado. El tiempo de vida útil del prepreg puede variar ampliamente en función de diversos factores, pero principalmente está controlado por la formulación de la resina que se esté usando. El tiempo de vida útil del prepreg debe ser lo suficientemente largo como para permitir la realización de operaciones normales de manipulación, apilamiento y moldeo sin que el prepreg sufra niveles inaceptables de curado. En cualquier intento de incrementar la resistencia y/o la tolerancia a los daños de un material compuesto curado dado, es importante que el tiempo de vida útil del prepreg no curado permanezca lo más prolongado posible para dejar tiempo suficiente para el procesamiento, manipulación y apilamiento del prepreg antes del curado.

El procedimiento más frecuente de incrementar el rendimiento de elasticidad del material compuesto es cambiar la superficie de la fibra con el fin de debilitar la fuerza de la unión entre la matriz y la fibra. Esto se puede conseguir reduciendo la cantidad de tratamiento de superficie electro-oxidante de la fibra tras la grafitización. La reducción de la fuerza de la unión entre la matriz y las fibras introduce un mecanismo de disipación del esfuerzo en los extremos de los filamentos expuestos por desunión interfacial. La desunión interfacial proporciona un incremento de la cantidad del daño por tracción que una parte de material compuesto puede resistir antes de fallar por la tensión.

Como alternativa, la aplicación de una película, o “encolar”, a la fibra puede reducir la fuerza de la unión resina-fibra. Este enfoque es bien conocido en los materiales compuestos de fibra de vidrio, pero también se puede aplicar a materiales compuestos reforzados con fibras de carbono. Usando estas estrategias, es posible conseguir incrementos significativos en la resistencia a la tracción. No obstante, las mejoras se acompañan de una disminución de las propiedades, tales como la resistencia a la compresión tras impacto (CTI), que requiere una elevada fuerza de la unión entre la matriz de resina y las fibras.

Otro enfoque alternativo es usar una matriz de módulo menor. Tener un módulo bajo reduce el nivel de tensión que se acumula en las proximidades inmediatas de los filamentos rotos. Esto normalmente se consigue seleccionando resinas con un módulo intrínsecamente menor (p. ej., ésteres de cianato) o incorporando un ingrediente, tal como un elastómero (butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxi [CTBN], butadieno-acrilonitrilo terminado en amina [ATBN] y similares). También se conocen combinaciones de estos diversos enfoques.

La selección de resinas con módulos menores puede ser eficaz para incrementar la resistencia a la tracción del material compuesto. No obstante, esto puede dar como resultado una tendencia a la tolerancia a los daños, que normalmente se mide mediante una disminución de las propiedades de compresión, tal como la resistencia a la compresión tras el impacto (CTI) y la resistencia en el ensayo de compresión con entalladura (OHC). De acuerdo con esto, es muy difícil conseguir un incremento simultáneo de la resistencia a la tracción y la tolerancia a los daños.

Aunque los prepreg existentes están bien adaptados para el uso previsto de proporcionar piezas de materiales compuestas que sean fuertes y tolerantes a los daños. Sigue habiendo una necesidad continua de proporcionar prepreg que se puedan usar para fabricar piezas de materiales compuestas que tengan niveles incluso mayores de resistencia y de tolerancia a los daños. No obstante, este incremento de la resistencia y de la tolerancia a los daños tiene que conseguirse sin que afecte negativamente a la pegajosidad y al tiempo de vida útil del prepreg, así como a otras propiedades físicas de la estructura del material compuesto curado.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona el material compuesto preimpregnado (prepreg) que se pueda moldear para formar piezas de material compuesto que tengan niveles elevados de resistencia y de tolerancia a los daños. Esto se consigue sin producir ningún impacto negativo sobre las características físicas o químicas del prepreg no curado o de la parte del material compuesto curado.

Los materiales compuestos preimpregnados de la presente invención están constituidos por fibras de refuerzo y una matriz. La matriz incluye una resina epoxi difuncional en combinación con una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos, en la que la resina epoxi aromática multifuncional tiene al menos un grupo fenilo que está meta-sustituido. La matriz incluye además partículas termoplásticas, un agente de endurecimiento termoplástico y un agente de curado.

La presente invención también cubre procedimientos para fabricar prepreg y procedimientos para el moldeo de prepreg en una amplia variedad de piezas de materiales compuestas. La invención también cubre las piezas de materiales compuestas que se fabrican usando el prepreg mejorado.

Se ha descubierto que la selección y combinación de los componentes de la presente invención tiene como resultado la formación del prepreg que se puede moldear para formar piezas de materiales compuestas que tienen mejor resistencia a la tracción y mejor resistencia a la compresión tras el impacto (CTI) en comparación con los sistemas convencionales.

Además, sorprendentemente se ha descubierto que los beneficios de mejor resistencia a la tracción y resistencia a

la CTI pueden obtenerse sin afectar sustancialmente a las otras propiedades físicas deseables del prepreg (p. ej., la pegajosidad y el tiempo de vida útil) o del material compuesto curado resultante (p. ej., unión matriz-fibra, tolerancia a los daños, disipación del esfuerzo, rendimiento de compresión y similares).

5 Estas y otras muchas características y ventajas secundarias de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada de la invención

10 Los materiales compuestos preimpregnados (prepreg) de la presente invención se pueden usar como sustitución del prepreg existente que se esté usando para formar piezas de materiales compuestas en la industria aeroespacial y en cualquier otra aplicación en la que se requiera resistencia estructural y tolerancia a los daños. La invención implica sustituir las formulaciones de resina de la presente invención en lugar de las resinas existentes que se están usando para fabricar prepreg. De acuerdo con esto, las formulaciones de resina de la presente invención son adecuadas para usar en cualquiera de los procedimientos de fabricación y curado de prepreg convencionales.

15 Los materiales compuestos preimpregnados de la presente invención están constituidos, como todos los prepreg convencionales, por fibras de refuerzo y una matriz no curada. Las fibras de refuerzo pueden tener cualquier configuración de fibra convencional que se use en la industria de prepreg. No obstante, la matriz es una desviación de la práctica de la industria de prepreg convencional. Específicamente, la matriz incluye una resina epoxi difuncional en combinación con una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos, en la que la resina epoxi aromática multifuncional tiene al menos un grupo fenilo que está meta-sustituido. La matriz incluye además partículas termoplásticas, un agente de endurecimiento termoplástico y un agente de curado.

20 Se ha descubierto que el uso de una resina epoxi con una funcionalidad superior a dos que tenga al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura en lugar de las resinas de glicidilamina para sustituidas, que se usan convencionalmente en las matrices de prepreg en la industria aeroespacial, imparte mayor dureza al material compuesto, además de incrementar el módulo de la resina base. Esto da lugar a un cambio escalonado en el rendimiento a la compresión tras el impacto (CAI). Sorprendentemente, las matrices de resina de la presente invención también imparten una resistencia a la tracción muy alta (p. ej., resistencia en el ensayo de compresión en entalladura, OHT) al material compuesto.

La resina epoxi difuncional usada para formar la matriz puede ser cualquier resina epoxi difuncional adecuada. Se entenderá que esto incluye cualquier resina epoxi adecuada que tenga dos grupos funcionales epoxi. La resina epoxi funcional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica o heterocíclica.

30 Las resinas epoxi difuncionales incluyen, a modo de ejemplo, las basadas en: diglicidiléter de bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), novolac fenol y cresol epoxi, glicidiléteres de aductos de fenol-aldehído, glicidiléteres de dioles alifáticos, diglicidiléter, diglicidiléter de dietilenglicol, epicote, Epon, resinas epoxi aromáticas, poliglicidiléteres alifáticos, olefinas epoxidizadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidiléteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de las mismas. La resina epoxi difuncional se selecciona, preferentemente, de diglicidiléter de bisfenol F, diglicidiléter de bisfenol A, diglicidilidihidroxi naftaleno, o cualquier combinación de los mismos. El más preferido es el diglicidiléter de bisfenol F. El diglicidiléter de bisfenol F está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Brewster, NY) como las marcas Araldite GY281 y GY285. La resina epoxi difuncional se puede usar sola o en cualquier combinación adecuada.

40 La resina epoxi difuncional está presente en el intervalo de 10% en peso a 40% en peso de la matriz de resina. Preferentemente, la resina epoxi difuncional está presente en el intervalo de 15% en peso a 35% en peso. Más preferentemente, la resina epoxi difuncional está presente en el intervalo de 22% en peso a 28% en peso.

45 El segundo componente de la matriz es una resina epoxi con una funcionalidad superior a dos que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura. Se entenderá que esto incluye las resinas epoxi que tienen una funcionalidad del grupo epoxi superior a dos. Resinas epoxi multifuncionales preferidas son aquellas que son trifuncionales o tetrafuncionales. Más preferentemente, la resina epoxi multifuncional es trifuncional.

50 Se entenderá que una resina epoxi trifuncional tiene los tres grupos epoxi sustituidos bien directa o indirectamente en una orientación meta en el anillo fenilo en la estructura del compuesto. Se entenderá que una resina epoxi tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxi sustituidos bien directa o indirectamente en una orientación meta en el anillo fenilo en la estructura del compuesto.

También se prevé que el anillo fenilo pueden estar sustituidos adicionalmente con otros grupos sustituyentes no epoxi adecuados. Grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen radicales hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenoilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxi, aralquilo, halo, nitro o ciano. Grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo fenilo en las posiciones para u otro o unidos en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi. Resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente en Mitsubishi Gas Chemical Company (New York, New York) como la marca Tetrad-X) y Erisys GA-240 (de CVC Chemicals, Moorestown, New Jersey) Resinas epoxi trifuncionales

adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromados), novolac epoxi fenol y cresol, glicidiléteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidiléteres dialifáticos, poliglicidiléteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidiléteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de las mismas.

- 5 Una resina epoxi trifuncional preferida es triglicidil meta-aminofenol. El triglicidil meta-aminofenol está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials como la marca Araldite MY0600, y en Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) como la marca ELM-120.

10 La resina epoxi con una funcionalidad superior a dos que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura está presente en el intervalo de 15% en peso a 45% en peso de la matriz de resina. Preferentemente, la resina epoxi meta-sustituida está presente en el intervalo de 20% en peso a 40% en peso. Las más preferidas son resinas de matriz en las que la epoxi meta-sustituida multifuncional está presente en el intervalo de 25% en peso a 30% en peso.

15 La resina de la matriz puede incluir una o más resinas epoxi multifuncionales además de la resina epoxi meta-sustituida multifuncional. Las resinas epoxi multifuncionales adicionales son aquéllas que tienen una funcionalidad epoxi de al menos tres y que no tienen un anillo fenilo en su estructura que está meta-sustituido con un grupo epoxi. Las resinas epoxi multifuncionales opcionales adicionales pueden estar saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas o heterocíclicas.

20 Resinas epoxi multifuncionales adecuadas adicionales incluyen, a modo de ejemplo, las basadas en glicidiléteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidiléteres dialifáticos, poliglicidiléteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidiléteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de las mismas.

25 Ejemplos específicos de resinas epoxi multifuncionales adecuadas adicionales incluyen, a modo de ejemplo, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil metano (TGDDM disponible comercialmente como Araldite MY720 y MY721 de Huntsman Advanced Materials, o ELM 434 de Sumitomo), triglicidiléter de para aminofenol (disponible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 en Huntsman Advanced Materials), resinas epoxi basadas en dicitropentadieno tales como Tactix 556 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials), tris-(hidroxifenilo) y resinas epoxi basadas en metano, tales como Tactix 742 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN 438 (de Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials).

30 Las resinas epoxi multifuncionales adicionales pueden usarse solas o en cualquier combinación adecuada. La(s) resina(s) epoxi multifuncionales adicionales, si están presentes, deberían estar en el intervalo de 0,1% en peso a 20% en peso de la resina de la matriz. Preferentemente, la(s) resina(s) epoxi multifuncionales está(n) presente(s) en el intervalo de 1% en peso a 15% en peso. Preferentemente, la(s) resina(s) epoxi multifuncional(es) está(n) presente(s) en el intervalo de 5% en peso a 10% en peso.

35 La matriz de prepreg de acuerdo con la presente invención también incluye partículas termoplásticas insolubles. La expresión "partículas termoplásticas insolubles", como se usa en el presente documento, quiere decir cualquier material adecuado que sea termoplástico y en forma de polvo, forma atomizada o forma de partícula y que permanezca sustancialmente en forma particulada en la matriz de resina prepreg antes del curado. Las partículas termoplásticas insolubles pueden sufrir alguna fusión cuando la temperatura de la matriz aumenta durante el curado. No obstante, las partículas se vuelven a formar sustancialmente y permanecen en forma particulada en la matriz curada final.

40 Las partículas termoplásticas insolubles son polímeros que pueden estar en forma de homopolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o terpolímeros. Las partículas termoplásticas insolubles pueden ser resinas termoplásticas que tienen uno o múltiples enlaces seleccionados de enlaces carbono-carbono, enlaces carbono-oxígeno, enlaces carbono-nitrógeno, enlaces silicio-oxígeno y enlaces carbono-azufre. Una o más unidades repetidas pueden estar presentes en el polímero que incorpora los siguientes restos en la estructura polimérica principal o en las cadenas laterales que penden de la estructura polimérica principal: restos amida, restos imida, restos éster, restos éter, restos carbonato, restos uretano, restos tioéter y restos carbonilo. El termoplástico puede también tener una estructura parcialmente reticulada. Puede ser cristalina o amorfa o parcialmente cristalina.

45 Ejemplos adecuados de partículas termoplásticas insolubles incluyen, a modo de ejemplo, poliamidas, policarbonatos, poliacetato, óxidos de polifenileno, sulfuros de polifenileno, poliarilatos, poliéteres, poliésteres, poliimididas, poliamidoimididas, polieterimididas, poliuretanos, poliéter y poliétercetona.

50 Las partículas termoplásticas insolubles se pueden escoger, a modo de ejemplo, de poliamida 6 (caprolactama-PA6), poliamida 12 (lauroactama-PA12), poliamida 11 o cualquier combinación de las mismas. Partículas termoplásticas insolubles preferidas son partículas de poliamida que tienen un punto de fusión de entre aproximadamente 150°C y 250°C. Las partículas deberían tener tamaños de partícula inferiores a 100 micrómetros. Se prefiere que el tamaño de partícula medio sea de alrededor de 20 micrómetros. Las partículas de poliamida

adecuadas están comercialmente disponibles en Arkema of France como la marca Orgasol.

Las partículas termoplásticas insolubles están presentes en el intervalo de 35% en peso a 1% en peso de la matriz. Preferentemente, las partículas termoplásticas insolubles están presentes en el intervalo de 20% en peso a 5% en peso. Más preferentemente, las partículas termoplásticas insolubles están presentes en el intervalo de 20% en peso a 10% en peso. Las partículas termoplásticas insolubles más preferidas están presentes en el intervalo de 10% en peso a 15% en peso de la matriz.

Con el fin de conseguir mejoras adicionales en la tolerancia a los daños (CAI) y en la resistencia a la tracción en el ensayo de compresión en entalladura, se prefiere que al menos algunas de las partículas termoplásticas insolubles, que preferentemente son partículas de poliamida, tengan puntos de fusión inferiores a la temperatura de curado del prepreg (normalmente 180°C) y que dichas partículas de bajo punto de fusión se usen solas o en combinación con partículas de poliamida de punto de fusión más alto.

Las partículas de poliamida son de diversos grados que tienen diferentes temperaturas de fusión en función de la poliamida concreta, el grado de copolimerización y el grado de cristalinidad. Las partículas que contiene poliamida 6 (PA6) normalmente tienen puntos de fusión por encima de las temperaturas de curado típicas del prepreg epoxi. De acuerdo con esto, durante el curado se produce poca, si se produce alguna, disolución de las partículas PA6. Orgasol 1002 D NAT1 (100% PA6) con un punto de fusión de 217°C (DSC) y tamaños de partícula de 20 micrómetros es un ejemplo de dichas partículas de poliamida de alto punto de fusión. Por otro lado, las partículas de poliamida 12 (PA12) y los copolímeros de PA6 y PA13 tienen temperaturas de fusión que, en general, son inferiores a la temperatura de curado típica de los prepreg epoxi. Estos tipos de partículas de fusión baja sufren una considerable fusión a las temperaturas del curado y se vuelven a formar partículas a medida que se enfría el material compuesto curado.

Las partículas de poliamida preferidas son partículas PA6 y partículas que son copolímeros de PA6 y PA12. Por ejemplo, el Orgasol 3502 D NAT 1es un copolímero de 50% de PA12 y 50% de PA6 que tiene un punto de fusión de 142°C, con tamaños de partícula promedio de alrededor de 20 micrómetros. Como un ejemplo adicional, Orgasol CG199 de grado de desarrollo es un copolímero de 80% de PA12 y 20% de PA6 que tiene un punto de fusión de 160 °C, con tamaños de partícula promedio también de alrededor de 20 micrómetros. Como otro ejemplo, Orgasol 3801 DNAT1 es un copolímero de PA12 y PA6 que tiene un punto de fusión de 160 °C, tamaño de partícula de 20 micrómetros y un peso molecular mayor que CG199. El peso molecular de Orgasol 3801 DNAT1 es comparable al de Orgasol 1002 DNAT1. Orgasol CG213 es otra partícula copolimérica preferida que contiene 80% de PA12 y 20% de PA6 que tiene un punto de fusión de 160 °C, tamaños de partícula de aproximadamente 20 micrómetros y un peso molecular mayor que el de Orgasol CG199. El uso de Orgasol CG 199 o CG213 por sí solos no se prefiere debido a una disminución del CAI aún cuando aumenta la OHT. De acuerdo con esto, se prefiere que Orgasol CG199 o CG213 se combinen con partículas de poliamida de mayor punto de fusión.

Las partículas de homopolímero y copolímero de poliamida identificadas anteriormente pueden estar incluidas en la matriz solas o en combinación. No obstante, se prefiere usar una mezcla de partículas de poliamida que incluya un componente de poliamida de punto de fusión alto (es decir, temperatura de fusión superior a la temperatura de curado del prepreg) y un componente de poliamida de punto de fusión bajo (es decir, temperatura de fusión inferior a la temperatura de curado del prepreg). No obstante, las cantidades relativas de partículas de alta y baja fusión pueden variarse, si se desea. Se descubrió que usando al menos algunas partículas de poliamida de bajo punto de fusión (copolímero de PA6 y PA12), es posible obtener una capa interfiliar de módulo bajo sin que afecte al módulo de la resina basa y, adicionalmente, sin comprometer la resistencia global al agua del material compuesto en condiciones húmedas a los efectos de humedad.

La resina de la matriz del prepreg incluye al menos un agente de curado. Agentes de curado adecuados son aquéllos que facilitan el curado de los compuestos epoxi funcionales de la invención y, particularmente, facilitan la polimerización del anillo abierto de dichos compuestos epoxi. En una realización particularmente preferida, dichos agentes de curado incluyen los compuestos que polimerizan con el compuesto o compuestos epoxi funcionales en la polimerización de apertura del anillo de los mismos. Dos o más de dichos agentes de curado se pueden usar en combinación.

Agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido nádic (NA), anhídrido metilnádic (MNA-disponible en Aldrich), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA – disponible en Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, N.J.), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA -disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometilentetrahidroftálico (anhídrido cloréntico – disponible en Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, Ill.), anhídrido trimetílico, dianhídrido pirometílico, anhídrido maleico (MA – disponible en Aldrich), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA – disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebácico y polianhídrido poliacelaico.

Otros agentes de curado adecuados son las aminas, incluidas las aminas aromáticas, por ejemplo 1,3-diaminobenceno, 1,4- diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano y las poliaminosulfonas, tales como 4,4'-

diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS – disponible en Huntsman), 4-aminofenil sulfona y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS).

Asimismo, agentes de curado adecuados pueden incluir polioles, tales como etilenglicol (EG, disponible en Aldrich), poli(propilenglicol) y poli(alcohol vinílico); y las resinas de fenol-formaldehído, tales como la resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 550-650, la resina de p-t-butilfenolformamida que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1200-1400, estando estos disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, de Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, N.Y.). Además de las resinas de fenol-formaldehído, también es adecuada una combinación de CTU guanamina y resina de fenolformaldehído que tiene un peso molecular de 398 (disponible comercialmente como CG-125 de Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, N.J.)).

Se pueden usar diferentes composiciones disponibles comercialmente como agentes de curado en la presente invención. Una de estas composiciones es AH-154, una formulación de tipo dicianidamida, disponible en Ajinomoto USA Inc. Otras que son adecuadas incluyen Ancamide 400, que es una mezcla de poliamida, dietiltriamina y trietiltetraamina, Ancamide 506, que es una mezcla de amidoamina, imidazolina y tetraetilenpentaamina, y Ancamide 1284, que es una mezcla de 4,4'-metilendianilina y 1,3-bencenodiamina; estas formulaciones están disponibles en Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.

Agentes de curado adecuados adicionales incluyen imidazol (1,3-diaza-2, 4-ciclopentadieno) disponible en Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri), 2-etil-4-metilimidazol disponible en Sigma Aldrich y complejos de trifluoruro de boramina, tales como Anchor 1170, disponible en Air Products & Chemicals, Inc

Otros agentes de curado adecuados adicionales incluyen 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaspiro[5.5]undecano, que está disponible comercialmente como ATU, de Ajinomoto USA Inc., así como dihidrazida alifática, as que está disponible comercialmente como Ajicure UDH, también de Ajinomoto USA Inc., y polisulfuro terminado en mercapto que está disponible comercialmente como LP540, de Morton International, Inc., Chicago, 111.

El(los) agentes de curado se seleccionan de tal modo que proporcionan el curado del componente resina del material compuesto cuando se combinan con el mismo a temperaturas adecuadas. La cantidad del agente de curado requerida para proporcionar un curado adecuado del componente resina variará en función de una serie de factores, incluido el tipo de resina que se esté curando, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. Normalmente, los agentes de curado incluyen cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazoles e hidrazinas. La cantidad concreta del agente de curado requerida para cada situación concreta puede determinarse mediante experimentación rutinaria bien establecida.

Ejemplos preferidos de agentes de curado incluyen 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS), ambos disponibles comercialmente en Huntsman El agente de curado está presente en una cantidad que varía de 45% en peso a 5% en peso de la matriz no curada. Preferentemente, el agente de curado está presente en una cantidad que varía de 30% en peso a 10% en peso. Más preferentemente, el agente de curado está presente en el intervalo de 25% en peso a 15% en peso de la matriz no curada. Más preferidas son las resinas de la matriz que contienen del 16% en peso a 22% en peso del agente de curado.

La 4,4'-DDS es un agente de curado preferido. Preferentemente se usa como agente de curado único en cantidades que varían de 16% en peso a 33% en peso. Se ha descubierto que el 3,3'-DDS más reactivo proporcionaba mayor resistencia en las resinas curadas netas, pero que los prepreg resultantes tenían propiedades de pegajosidad que no eran ni de cerca tan buenas como las que usan la 4,4'-DDS menos reactiva. De acuerdo con esto, para conseguir el equilibrio óptimo del tiempo de vida útil del prepreg, la pegajosidad y el rendimiento mecánico de la parte de material compuesto curado, se prefiere que agentes de curado menos reactivos, tales como 4,4'-DDS y similares, se usen en una relación estequiométrica entre la amina y la epoxi de aproximadamente 70 a 80 por ciento.

La matriz de la presente invención también incluye, preferentemente, un agente de endurecimiento termoplástico. Como agente de endurecimiento se puede usar cualquier polímero termoplástico adecuado. Normalmente, el polímero termoplástico se añade a la mezcla de resina como partículas que se disuelven en la mezcla de resina mediante calentamiento antes de la adición del agente de curado. Una vez que el agente termoplástico se ha disuelto sustancialmente en el precursor de la resina de la matriz caliente (es decir, la mezcla de resinas epoxi), el precursor se enfría y se añade el resto de los ingredientes (agente de curado y partículas termoplásticas insolubles).

Ejemplos de agente de endurecimiento/partículas termoplásticas incluyen cualquiera de los termoplásticos siguientes, solos o en combinación: poliimididas, aramidias, policetonas, poliétertercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, poliétersulfonas, polímeros de hidrocarburo de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, PTFE, elastómeros y elastómeros segmentados.

El agente de endurecimiento está presente en el intervalo de 45% en peso a 5% en peso de la matriz de resina no curada. Preferentemente, el agente de endurecimiento está presente en el intervalo de 25% en peso a 5% en peso. Más preferentemente, el agente de endurecimiento está presente en el intervalo de 20% en peso a 10% en peso. Más preferentemente, el agente de endurecimiento está presente en el intervalo de 13% en peso a 17% en peso de

la resina de matriz no curada. Un agente de endurecimiento adecuado es, a modo de ejemplo, partículas de PES comercializadas como la marca Sumikaexcel 5003P, que está disponible comercialmente en Sumitomo Chemicals. Alternativas a 5003P son poliétersulfona de Solvay 105PS o los grados terminados en nonhidroxilo tales Solvay 104P.

- 5 La resina de la matriz puede también incluir ingredientes adicionales, tales como agentes modificadores o potenciadores del rendimiento y polímeros termoplásticos adicionales siempre que no afecten de forma adversa a la pegajosidad y el tiempo de vida útil del prepreg o a la resistencia y a la tolerancia a los daños de la parte del material compuesto curado. Los agentes modificadores o potenciadores del rendimiento se pueden seleccionar de, por ejemplo, flexibilizadores, agentes/partículas de endurecimiento, acelerantes, cauchos de la cubierta del núcleo, retardantes de la llama, agentes humectantes, pigmentos/tintes, adsorbentes de UV, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad. Polímeros termoplásticos adicionales adecuados para usar como agentes de endurecimiento adicionales incluyen cualquiera de los siguientes, solos o en combinación: poliéter sulfonas (PES), poliéteretersulfonas (PEES), polifenilsulfonas, polisulfonas, poliimididas, poliéterimida, aramida, poliésteres, policetonas, poliéteretercetonas (PEEK), poliuretano, poliureas, poliariléter, poliarilsulfuros, policarbonatos, óxidos de polifenileno (PPO) y PPO modificados.

Acelerantes adecuados con cualquiera de los compuestos de urona que se han usado habitualmente. Ejemplos específicos de acelerantes que se pueden usar solos o en combinación incluyen N,N-dimetilo, N'-3,4-diclorofenil urea (Diuron), N'-3-clorofenil urea (Monuron) y, preferentemente, N,N-(4-metil-m-fenilen-bis[N',N'-dimetilurea]) (Dyhard UR500 de Degussa o UR2T de CVC Chemicals).

- 20 Cargas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes, solos o en combinación: sílices, alúminas, titanio, vidrio, carbonato cálcico y óxido cálcico.

Partículas conductoras adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes, solas o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, grados conductores de carbono, *buckminsterfulereno* (fulereno de C₆₀), nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. También se pueden usar cargas recubiertas con metal, por ejemplo partículas de carbono recubiertas con níquel y partículas de sílice recubiertas con plata o con cobre.

- 25 La resina de la matriz comprende una resina polimérica adicional que es al menos una resina termoestable. La expresión "resina termoestable" incluye cualquier material adecuado que es plástico y, normalmente, líquido, polvo o maleable antes del curado y está diseñado para ser moldeado en una forma final. Una vez curada, la resina termoestable no es adecuada para fusión y remodelado. Materiales de resina termoestable adecuadas para la presente invención incluyen, entre otros, resinas de fenol formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (Melamina), bismaleimida, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de éster de cianato, epóxido. La resina termoestable se selecciona, preferentemente, de resinas epóxido, resinas de éster de cianato, bismaleimida, éster vinílico, benzoxazina y resinas fenólicas. Si se desea, la matriz puede incluir otras resinas adecuadas que contienen grupos fenólicos, tales como resinas a base de resorcinol, y resinas formadas mediante polimerización catiónica, tales como copolímeros de DCPC-fenol. Otras resinas adecuadas adicionales son resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

- 35 La matriz de resina se fabrica de acuerdo con el procesamiento de la matriz prepreg estándar. En general, las diversas resinas epoxi se mezclan a temperatura ambiente para formar una mezcla de resina a la que se añade el agente de endurecimiento termoplástico. A continuación, esta mezcla se calienta hasta una temperatura por encima del punto de fusión del agente de endurecimiento termoplástico durante un tiempo suficiente para fundir sustancialmente el agente de endurecimiento. Después, la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente o hasta una temperatura menor y el resto de los ingredientes (partículas termoplásticas insolubles, el agente de curado y otros aditivos, en su caso) se mezclan en la resina para formar la resina de matriz final que está impregnada con la fibra de refuerzo.

- 45 La resina de matriz se aplica al refuerzo fibrosos de acuerdo con cualquiera de las técnicas de fabricación de prepreg conocidas. El refuerzo fibroso puede estar completa o parcialmente impregnado con la resina de la matriz. En una realización alternativa, la resina de la matriz se puede aplicar al refuerzo fibroso de fibras en forma de una capa aparte, que es proximal a, y está en contacto con, el refuerzo fibroso pero no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. El prepreg se cubre por ambos lados con una película protectoras y se enrolla para almacenamiento y envío a temperaturas que normalmente se mantienen por debajo de la temperatura ambiente para evitar un curado prematuro. Si se desea, se puede usar cualquiera de los otros procedimientos de fabricación de prepreg y sistemas de almacenamiento/envío-

- 50 El refuerzo fibroso del prepreg se puede seleccionar de sistemas de fibras híbridos o mixtos que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de los mismos. El refuerzo fibroso puede seleccionarse, preferentemente, de cualquier material adecuado, tal como fibra de vidrio, fibras de carbono o de aramida (poliamida aromática). Preferentemente, el refuerzo fibroso es fibras de carbono.

El refuerzo fibroso puede comprender fibras discontinuas agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o fibras discontinuas selectivamente o fibras continuas. Se prevé que el uso de fibras discontinuas agrietadas o

selectivamente puede facilitar el apilamiento del material compuesto antes de su curado completo y mejora su capacidad de recibir forma. El refuerzo fibrosos puede estar en una estructura textil tejida, sin acresponamiento, no tejida, unidireccional, o multiaxial, tal como un prepreg troceado cuasi-isotrópico. La forma tejida se puede seleccionar de un estilo sencillo, de satén o de sarga. Las formas sin acresponamiento y multiaxiales pueden tener una serie de capas y orientaciones de las fibras. Dichos estilos y formas son bien conocidos en el campo del refuerzo de materiales compuestos y están disponibles comercialmente en una serie de empresas, incluida Hexcel Reinforcements of Villeurbanne, Francia.

El prepreg puede estar en forma de cintas continuas, estopas preimpregnadas, velos o fragmentos cortos (las operaciones de cortado y ranurado se pueden llevar a cabo en cualquier momento después de la impregnación). El prepreg puede ser una película adhesiva o de superficie y, adicionalmente, puede tener vehículos incluidos en varias formas, tejidas, tricotadas y no tejidas. El prepreg puede estar impregnado completamente o sólo parcialmente para, por ejemplo, facilitar la eliminación de aire durante el curado.

Una resina de matriz de ejemplo preferida incluye entre aproximadamente 22% en peso y 25% en peso de diglicidiléter-bisfenol F, entre aproximadamente 25% en peso y 30% en peso de triglicidil-m-aminofenol (resina epoxi trifuncional), entre aproximadamente 17% en peso y 21% en peso de diaminodifenilsulfona (principalmente 4,4,-DDS como agente de curado); entre aproximadamente 10% en peso y 15% en peso de partículas termoplásticas insolubles y entre aproximadamente 13% en peso y 17% en peso de poli(étersulfona) como agente de endurecimiento.

El prepreg se puede moldear usando cualquiera de las técnicas estándar usadas para formar piezas de material compuesto. Normalmente se colocan una o más capas de prepreg en un molde adecuado y se curan para formar la parte de material compuesto final. El prepreg de la invención puede curarse completa o parcialmente usando cualquier condición de temperatura, presión y tiempo adecuada conocida en la técnica. Normalmente, el prepreg se curará en una autoclave a temperaturas de aproximadamente 180 °C. El material compuesto puede curarse, más preferentemente, usando un procedimiento seleccionado de radiación visible UV, radiación de microondas, haz de electrones, radiación gamma u otra radicación térmica o no térmica adecuada.

Las piezas de materiales compuestas fabricadas con el prepreg mejorado de la presente invención encontrarán aplicación en la fabricación de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselajes, mamparos y similares), pero también serán útiles en muchas otras aplicaciones de materiales compuestos de alto rendimiento, incluidas aplicaciones de automoción, ferrocarriles y marinas en las que se necesitan resistencia a la tracción, resistencia a la compresión y resistencia a los daños por impacto altas.

Con el fin de entender la presente invención con mayor facilidad, a continuación se hará referencia a la siguiente información básica y ejemplos de la invención.

Ejemplo 1

Un ejemplo preferido de formulación de resina de acuerdo con la presente invención se expone en la TABLA 1. Se preparó una matriz de resina mezclando los ingredientes epoxi a temperatura ambiente con la polietersulfona para formar una mezcla de resina que se calentó hasta 120 °C durante 120 minutos para disolver completamente la polietersulfona. La mezcla se enfrió hasta 80 °C y se añadió el resto de los ingredientes y se mezclaron completamente.

TABLA 1

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
24,80	Diglicidiléter de bisfenol F (GY281)
28,03	Meta-glicidilamina trifuncional (MY0600)
1866	Diamina aromática curativa (4,4-DDS)
15,00	Agente de endurecimiento (polietersulfona Sumikaexcel 5003P)
13,50	Partículas termoplásticas (Orgasol 1002 DNAT 1-Nylon 6)

Se preparó un prepreg de ejemplo impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con la formulación de la resina de la TABLA 1. Las fibras de carbono unidireccionales tenían un peso de área de 268 g y, en todos los casos, la resina de la matriz representaba el 35 por ciento en peso del peso total del prepreg no curado. Se prepararon varios apilamientos de prepreg usando procedimientos de fabricación de prepreg estándar. Los prepreg se curaron en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas. Después, los prepreg curados se sometieron a ensayos estándar para determinar su resistencia a la tracción y la tolerancia a los daños tal como se

describe a continuación.

5 Se determinaron esfuerzo de cizalla en el plano (IPS) y el módulo (IPM) a temperatura ambiente usando un laminado de 8 capas (+45/- 45). El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 2 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron u sometieron a ensayo de acuerdo con el procedimiento de ensayo de Airbus AITM 1.0002. Los resultados indicados no están normalizados.

Se determinó la compresión tras el impacto (CAI) a 25 julios usando un laminado de 16 capas en el que las capas de fibras unidireccionales estaban orientadas cuasi-isotrópicamente. El laminado se curó a 180 °C durante 2 horas en el autoclave. El espesor final del laminado fue de aproximadamente 4 mm. La consolidación se verificó mediante c-scan. Las muestras se cortaron y se sometieron a ensayo de acuerdo con el procedimiento de ensayo de Airbus.

10 Se determinó la compresión en ensayo de entalladura (OHC) a temperatura ambiente usando un laminado de 20 capas en el que las capas de fibras unidireccionales estaban orientadas 40/40/20 durante el apilamiento. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 5mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y se sometieron a ensayo de acuerdo con el procedimiento de ensayo de Airbus AITM 1.0008. Los resultados son valores normalizados al 60% de la fracción en volumen en base al espesor en capas del curado nominal, llevándose a cabo los cálculos según el procedimiento B de EN 3784.

15 Se determinó la compresión en ensayo de entalladura (OHC) a temperatura ambiente usando un laminado de 20 capas en el que las capas de fibras unidireccionales estaban orientadas 40/40/20 durante el apilamiento. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 5mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y se sometieron a ensayo de acuerdo con el procedimiento de ensayo de Airbus AITM 1.0008. Los resultados son valores normalizados al 60% de la fracción en volumen en base al espesor en capas del curado nominal, llevándose a cabo los cálculos según el procedimiento B de EN 3784.

20 El prepreg curado tenía una IPS de aproximadamente 101 MPa y una IPM de aproximadamente 5,5 GPa. La OHC fue de aproximadamente 780 MPa, siendo la OHC y la CAI de aproximadamente 370 MPa y 292 MPa, respectivamente.

25 Se fabricó un prepreg comparativo (C1) y se sometió a ensayo del mismo modo que el prepreg preferido de ejemplo descrito con anterioridad. C1 fue idéntico al prepreg de ejemplo, a excepción de que la para-glicidilamina trifuncional (MY0510) se sustituyó en lugar de la meta-glicidilamina trifuncional (MY0600). El prepreg curado resultante tenía una IPS de aproximadamente 72 MPa y una IPM de aproximadamente 5,1 GPa. La OHC fue de aproximadamente 752 MPa, siendo la OHC y la CAI de aproximadamente 361 MPa y 227 MPa, respectivamente.

30 El ejemplo C1 comparativo anterior demuestra que se produce un incremento sustancial inesperado en la resistencia a la tracción y la tolerancia a los daños cuando se usa epoxi meta-glicidilamina trifuncional en lugar de epoxi para-glicidilamina trifuncional. Además, este incremento de la resistencia a la tracción y de la tolerancia a los daños se consiguió sin afectar de forma adversa a la pegajosidad y al tiempo de vida útil del prepreg ni a las demás propiedades físicas/químicas de la parte curada.

35 Se preparó un segundo prepreg comparativo (C2) en el que la resina de la matriz contenía una combinación de resina epoxi para-glicidilamina trifuncional y resina epoxi para-glicidilamina tetrafuncional. Específicamente, la resina contenía: 22,2% en peso de resina epoxi difuncional GY281; 10,1% en peso de MY0510 (epoxi para-glicidilamina trifuncional), 21,1 % en peso de MY721 (epoxi para-glicidil tetrafuncional); 13,5% en peso de partículas de Orgasol 1002; 14,0 Sumikaexcel 5003P PES; y 19,2% en peso de 4,4'-DDS Por el contrario, el prepreg C2 era el mismo que el prepreg de ejemplo preferido y se curó y sometió a ensayo del mismo modo. El prepreg C2 curado tenía una IPS de aproximadamente 92 MPa y una IPM de aproximadamente 5,2 GPa. La OHC fue de aproximadamente 735 MPa, siendo la OHC y la CAI de aproximadamente 376 MPa y 257 MPa, respectivamente.

40 El ejemplo comparativo C2 demuestra que la sustitución de una porción sustancial de la epoxi para-sustituida trifuncional (MY0510) en C1 con una epoxi para-sustituida tetrafuncional (MY721) proporciona algún incremento en la mayoría de las propiedades medidas. No obstante, el grado de incremento no fue ni de lejos tan grande como con el uso de una epoxi trifuncional meta-sustituida de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 2

50 También se prepararon prepreg de ejemplo adicionales (A-D), se curaron y se sometieron a ensayo del mismo modo que el Ejemplo 1. Los prepreg eran los mismos que en el Ejemplo 1, a excepción de que se cambiaron las formulaciones para las resinas de la matriz. Las formulaciones se indican en la TABLA 2.

TABLA 2

Ingrediente	A	B	C	D
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
4,4'-DDS	9,33	22,40	11,20	7,01
3,3'-DDS	9,33	-	11,20	15,39
GY281	24,80	23,05	23,05	23,05
MY0600	28,03	26,05	26,05	26,05
Sumikaexcel 5003P	15,00	15,00	15,00	15,00
Orgasol 1002	13,50	13,50	13,50	13,50

5 Como se puede observar a partir de la TABLA 2, la resina A de la matriz de ejemplo es la misma que en el Ejemplo 1, a excepción de que se cambió el agente de curado a una combinación de 4,4'-DDS y 3,3'-DDS. Para la resina B de la matriz, la cantidad de agente de curado se incrementó más que en el Ejemplo 1, con una disminución correspondiente de los componentes de la resina epoxi. Para las resinas C y D de la matriz, la cantidad de agente de curado aumentó y se usaron combinaciones de 4,4'-DDS y 3,3'-DDS.

Los resultados de los ensayos con prepreg curados usando las matrices de resina A-D se indican en la TABLA 3.

TABLA 3

	A	B	C	D
IPS (MPa)	97	106	103	92
IPM (GPa)	5,5	5,7	5,5	5,3
OHT (MPa)	797	820	823	825
OHC (MPa)	410	423	402	406
CAI (MPa)	277	295	286	270

10 Como se puede observar a partir de la TABLA 3, la resistencia y la tolerancia a los daños de los prepreg curados varía cuando se usan diferentes cantidades y tipos de agentes de curado. Todos los prepreg curados exhibieron incrementos sustanciales en la resistencia a la tracción y la tolerancia a los daños cuando se compararon con el prepreg C1 del Ejemplo 1. Cabe destacar que las propiedades de pegajosidad y del tiempo de vida útil del prepreg fabricado de acuerdo con este ejemplo sí variaron, pero, en general, fueron aceptables para los procedimientos normales de manipulación, apilamiento y curado. No obstante, las propiedades de pegajosidad y del tiempo de vida útil del prepreg del Ejemplo 1 fueron más aceptables. De acuerdo con esto, se prefiere la cantidad y combinación del agente de curado usado en el Ejemplo 1 (es decir, sustancialmente toda la 4,4'-DDS).

15

Ejemplo 3

20 Se preparó un ejemplo adicional (3E) de prepreg de acuerdo con la presente invención. El prepreg incluyó un refuerzo de fibras de carbono (268 g de peso del área) que era similar a las fibras de carbono usadas en los ejemplos precedentes, excepto que se usó un tratamiento de superficie de fibras diferente. La formulación para la resina de la matriz se indica en la TABLA 4. También se preparó un prepreg comparativo (C3). La formulación de la matriz para C3 se indica en la TABLA 4.

TABLA 4

Ingrediente % en peso	C3	3E
Araldite MY721	21,10	
Araldite MY0510	10,10	
Araldite MY0600		28,03
Araldite GY281	22,10	24,80
Sumikaexel 5003	14,00	15,00
Orgasol 1002N	13,50	13,50
4,4' DDS	19,20	18,66

5 Se prepararon laminados de prepreg y se curaron del mismo modo que los ejemplos precedentes con el fin de realizar los ensayos mecánicos estándar indicados anteriormente para OHT y CAI. Los resultados de los ensayos se muestran en la TABLA 5.

TABLA 5

	C3	3E
OHT (MPa)	594	677
CAI (MPa)	314	358

10 Los resultados de estos ejemplos demuestran que el uso de diferentes tamaños de fibra o tratamientos de revestimiento con fibras pueden dar lugar a variaciones en la resistencia y la tolerancia a los daños del prepreg curado. Por ejemplo, el prepreg C3 era el mismo que el prepreg C2, excepto por el uso de un revestimiento diferente sobre las fibras de carbono. La CAI para C3 fue de 56 MPa más que C2, pero la OHT de C3 fue de 141 MPa menos. Asimismo, cabe esperar que el uso de otros revestimientos de superficie dé, posiblemente, diferencias similares en la resistencia del prepreg curado y la tolerancia a los daños cuando se usan resinas de matriz idénticas.

15 No obstante, como también demuestran los Ejemplos, la presente invención proporciona un incremento relativo de la resistencia y la tolerancia a los daños del prepreg curado, con independencia del revestimiento concreto o del tamaño que se está usando. Por ejemplo, el prepreg curado del Ejemplo 1 es el mismo que el prepreg curado del Ejemplo 3E, excepto por el uso de un revestimiento diferente sobre las fibras de carbono. El prepreg curado del Ejemplo 1 tenía una CAI que fue 35 MPa mayor que C2 y una OHT que fue 45 MPa mayor. Asimismo, el prepreg curado del Ejemplo 3E tenía una CAI que fue 45 MPa mayor que C3 y una OHT que fue 83 MPa mayor.

20 Ejemplo 4

Se prepararon tres ejemplos adicionales de prepreg (F-H) de acuerdo con la presente invención. El prepreg incluyó un refuerzo de fibras de carbono (268 g de peso del área) que era igual a las fibras usadas en el ejemplo 3. Las formulaciones de las tres resinas de matriz se indican en la TABLA 6.

TABLA 6

Ingrediente % en peso	F	G	H
Araldite MY721			10,00
Araldite MY0510	7,77	7,36	
Araldite MY0600	20,00	18,96	25,00
Araldite GY285	24,55	23,27	16,54
Sumikaexel 5003	15,00	15,00	15,00
Orgasol 1002N	13,50	13,50	13,50
4,4'-DDS	19,18	21,91	19,96

Los prepreg de los ejemplos F-H usan la epoxi bisfenol F de baja viscosidad GY285 en lugar de GY281, que es una epoxi bisfenol F de viscosidad moderada. Además, los prepreg F-H incluyen mezclas de epoxi met—sustituida trifuncional (MY0600) y epoxis para-sustituidas polifuncionales (MY0510 y MY721). Estos prepreg se usaron para preparar laminados que se sometieron a ensayo de acuerdo con los procedimientos de ensayo BMS 8-276 de Boeing y demostró una mayor resistencia a la tracción y tolerancia a los daños en comparación con laminados similares preparados a partir de prepreg que no contenían epoxi meta trifuncional.

Ejemplo 5

También se prepararon prepreg de ejemplo adicionales (I-M), se curaron y se sometieron a ensayo del mismo modo que el Ejemplo 1. Los prepreg eran los mismos que en el Ejemplo 1, a excepción de que se cambiaron las formulaciones para las resinas de la matriz. Las formulaciones se indican en la TABLA 6.

TABLA 6

Componente (% en peso)	I	J	K	L	M
GY281	24,80	24,80	24,80	24,80	26,19
MY0600	28,03	28,03	28,03	28,03	29,60
PES 5003P	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
4,4-DDS	18,66	18,66	18,66	18,66	19,70
Orgasol 1002 DNAT1	6,75	6,75			4,75
Orgasol 3502 DNAT1		6,75	13,50		4,75
CG 199 de grado de desarrollo				13,50	
Orgasol 3801 DNAT1	6,75				

Los prepreg curados se sometieron a los mismos procedimientos de ensayo que en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la TABLA 7.

TABLA 7

	I	J	K	L	M
IPS (MPa)	97	103/116	100,2	70	117
IPM (GPa)	4,9	5,0/5,0	4,6	4,3	-
OHT (MPa)	-	817/831	814	1070	-
OHC (MPa)	375	394/415	394	393	399
CAI (MPa)	326	296/340	308	243	333

El prepreg de ejemplo anterior (I-M) demuestra que se pueden usar varios tipos y combinaciones de partículas termoplásticas de acuerdo con la presente invención para proporcionar incrementos adicionales en la resistencia a la tracción y la tolerancia a los daños. Es evidente que el uso de Orgasol 3502 en combinación con Orgasol 1002 (prepreg J y M) proporciona un incremento de la CAI y la OHT del prepreg curado cuando se compara con el prepreg del ejemplo 1, que usa Orgasol 1002 solo. Además, la combinación de Orgasol 3502 con Orgasol 1002 proporciona valores superiores de CAI y OHT que cuando se usa Orgasol 3502 solo, como en el prepreg K.

El prepreg L muestra que el uso de Orgasol CG 199 en lugar de Orgasol 1002 tenía un efecto inesperado sobre OHT. Se registró un valor de OHT alto (1070) para el prepreg curado. No obstante, el valor de CAI (243) fue relativamente bajo debido al menor peso molecular de la partícula.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de epoxi meta-sustituido polifuncional, junto con los otros ingredientes requeridos, debe ser suficiente para proporcionar prepreg curados que tienen una IPS de al menos 70 MPa; y una IPM de al menos 4,6 GPa; una OHC de al menos 360 MPa; una OHT de al menos 790 MPa y una CAI de al menos 260 MPa medidos de acuerdo con los procedimientos de ensayo estándar indicados en el Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto preimpregnado que comprende:
- A) fibras de refuerzo; y
- B) una matriz que comprende:
- 5 a) una resina epoxi difuncional;
- b) una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos, teniendo dicha resina epoxi aromática multifuncional al menos un grupo fenilo que está meta-sustituido.
- 10 c) materiales termoplásticos insolubles;
- d) un agente de endurecimiento termoplástico; y
- e) un agente de curado,
- en el que "partículas termoplásticas insolubles" significa un material termoplástico que está en forma de polvo, forma atomizada o forma de partícula y que permanezca sustancialmente en forma particulada en la matriz de resina prepreg antes del curado y en el que el prepreg está cubierto por ambos lados con una película protectora.
- 15 2. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de dicha matriz en dicho material compuesto preimpregnado está entre 25 por ciento en peso y 45 por ciento en peso.
3. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas fibras de refuerzo se seleccionan del grupo que consiste en vidrio, carbono y aramida.
- 20 4. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dichas fibras de refuerzo están en forma de tela tejida, fibras unidireccionales, fibras orientadas al azar o cinta de fibras unidireccionales troceadas cuasi-isotrópicas.
5. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha resina epoxi difuncional se selecciona del grupo que consiste en diglicidiléter de bisfenol F, diglicidiléter de bisfenol A, diglicidildihidroxinaftaleno y combinaciones de los mismos.
- 25 6. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha resina epoxi aromática multifuncional se selecciona del grupo que consiste en triglicidil meta-aminofenol y N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina.
7. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas partículas termoplásticas consisten esencialmente en poliamida.
- 30 8. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de endurecimiento se selecciona del grupo que consiste en poliéter sulfona, poliéter étersulfona, polifenil sulfona, polisulfona, poliimida, poliéterimida, aramida, poliéster, policetona, poliéteretercetona, poliuretano, poliurea, poliariléter, poliarilsulfuro, policarbonato y óxido de polifenileno.
- 35 9. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente de curado es una amina aromática.
10. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha matriz comprende:
- de 22 a 28 por ciento en peso de dicha resina epoxi difuncional;
- de 25 a 30 por ciento en peso de dicha resina epoxi aromática multifuncional;
- 40 de 10 a 15 por ciento en peso de dichas partículas termoplásticas insolubles;
- de 13 a 17 por ciento en peso de dicho agente de endurecimiento termoplástico;
- y de 15 a 17 por ciento en peso de dicho agente de curado.
11. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha resina epoxi multifuncional es triglicidil meta-aminofenol.
- 45 12. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha resina epoxi difuncional es diglicidiléter de bisfenol F.
13. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas partículas termoplásticas insolubles consisten esencialmente en poliamida.
14. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho agente de endurecimiento termoplástico es poliéter sulfona.
- 50 15. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho agente de curado es

4,4-diaminodifenilsulfona.

5 16. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dichas partículas de poliamida comprenden partículas de poliamida de fusión baja que tienen una temperatura de fusión inferior a la temperatura de curado del material compuesto preimpregnado y partículas de poliamida de fusión alta que tienen una temperatura de fusión superior a la temperatura de curado del material compuesto preimpregnado.

17. Un material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicha matriz comprende del 22 al 28 por ciento en peso de diglicidiléter de bisfenol F;

10 del 25 al 30 por ciento en peso de triglicidil meta-aminofenol;
del 10 al 15 por ciento en peso de partículas de poliamida;
del 13 al 17 por ciento en peso de polietersulfona;
y del 15 al 17 por ciento en peso de 4,4-diaminodifenilsulfona.

18. Una parte de material compuesto que comprende material compuesto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha matriz se ha curado.

19. Un procedimiento para fabricar materiales compuestos preimpregnados que comprende las etapas de:

15 A) proporcionar una fibra de refuerzo; y

B) impregnar dicha fibra de refuerzo con una matriz, en la que dicha matriz comprende:

20 a) una resina epoxi difuncional;
b) una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos, teniendo dicha resina epoxi aromática multifuncional al menos un grupo fenilo que está meta-sustituido.
c) materiales termoplásticos insolubles;
d) un agente de endurecimiento termoplástico; y
e) un agente de curado,

25 en el que "partículas termoplásticas insolubles" significa un material termoplástico que está en forma de polvo, forma atomizada o forma de partícula y que permanezca sustancialmente en forma particulada en la matriz de resina prepreg antes del curado y

en el que el prepreg está cubierto por ambos lados con una película protectora.

20. Un procedimiento para fabricar una pieza de materiales compuestos que comprende la etapa de curar un material compuesto preimpregnados de acuerdo con la reivindicación 1.