

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 021**

51 Int. Cl.:
C08G 59/38 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07823998 .5**
96 Fecha de presentación: **02.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2084205**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **Materiales compuestos con rendimiento mejorado**

30 Prioridad:
02.10.2006 GB 0619401

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2012

73 Titular/es:
**HEXCEL COMPOSITES LIMITED
DUXFORD
CAMBRIDGE CB2 4QD, GB**

72 Inventor/es:
**TILBROOK, David;
BLAIR, Dana;
MACKENZIE, Paul y
BOYLE, Maureen**

74 Agente/Representante:
Pérez Barquín, Eliana

ES 2 377 021 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 con rendimiento mejorado

5 La presente invención se refiere a materiales compuestos con rendimiento mejorado, y particularmente, pero no exclusivamente, a materiales compuestos reforzados con fibras.

Los materiales compuestos pre-impregnados (prepreg) basados en refuerzos de fibras comprenden dos constituyentes primarios; una matriz continua, y fibras de refuerzo. Con frecuencia se requieren materiales compuestos para actuar en entornos exigentes, tales como en el campo de la aeronáutica, y por lo tanto, los límites y características físicas del compuesto son de gran importancia. En particular, al determinar cuán ligeras pueden hacerse ciertas partes del material compuesto, son factores importantes la resistencia y el módulo de tracción del compuesto.

15 La resistencia a la tracción de un material compuesto se dicta en gran medida por las propiedades de la fibra de refuerzo y la proporción en volumen fibra-resina. Además, los compuestos que están en tensión tienden a fallar a través de un mecanismo de daño acumulado que surge de múltiples roturas de tensión de los filamentos del remolque individuales en el refuerzo. Una vez que los niveles de tensión en la resina adyacente a los extremos de filamentos agrietados se vuelven demasiado grandes, todo el compuesto puede fallar. Por lo tanto, la resistencia de las fibras, la resistencia de la matriz y la eficacia de la disipación de la tensión en la proximidad de los extremos de los filamentos agrietados contribuirá a la resistencia a la tracción de un material compuesto.

En muchas aplicaciones, es deseable maximizar la propiedad de la resistencia a la tracción del material compuesto. Sin embargo, los intentos por maximizar la resistencia a la tracción a menudo pueden dar como resultado efectos negativos con respecto a otras propiedades deseables, tales como el rendimiento de compresión y la tolerancia a daños del material compuesto.

El procedimiento más común para aumentar el rendimiento de la tracción del compuesto es cambiar la superficie de la fibra con el fin de debilitar la resistencia del enlace entre la matriz y la fibra. Esto puede conseguirse reduciendo la cantidad de tratamiento superficial electro-oxidativo de la fibra después de la grafitización. La reducción de la resistencia al enlace de la matriz y la fibra presenta un mecanismo para la disipación de la tensión en los extremos de los filamentos expuestos mediante desligación interracial, que proporciona un aumento de la cantidad de daño a la tracción que un compuesto puede soportar antes de fallar en tensión.

35 Como alternativa, puede aplicarse un revestimiento o "tamaño" a la fibra que disminuye la resistencia del enlace resina-fibra. Este procedimiento es bien conocido en compuestos de fibra de vidrio, pero también puede aplicarse a compuestos reforzados con carbono. Usando estas estrategias, es posible conseguir aumentos significativos en la resistencia a la tracción. Sin embargo, desafortunadamente las mejoras se acompañan por un descenso de las propiedades, tales como la resistencia de la compresión después de un impacto (CAI), que requiere una alta resistencia de enlace de matriz-fibra.

Un procedimiento alternativo es usar una matriz de módulo inferior. Al tener una resina de módulo inferior se reduce el nivel de tensión que se constituye en la proximidad inmediata de los filamentos agrietados. Esto se consigue normalmente seleccionando resinas con un módulo intrínsecamente inferior (por ejemplo, cianato ésteres), o incorporando un ingrediente, tal como un elastómero (butadieno-acrilonitrilo terminado con carboxi [CTBN], butadieno-acrilonitrilo terminado con amina [ATBN], etc.). También se conocen combinaciones de estos diversos enfoques.

La selección de resinas de módulo inferior puede ser eficaz en el aumento de la resistencia a la tracción del compuesto. Sin embargo, esto puede dar como resultado una tendencia a disminuir las propiedades de compresión que requieren una resina rígida, tal como una resistencia a la compresión con entalladura o resistencia a la compresión a 0 °C.

La presente invención busca proporcionar un material compuesto que tenga propiedades físicas mejoradas, tales como resistencia a la tracción y resistencia CAI, en comparación con los intentos anteriores que se describen en este documento. La presente invención busca además proporcionar un procedimiento de preparación del material compuesto que tenga propiedades físicas mejoradas.

La presente invención también busca mejorar la resistencia a la tracción sin causar impactos negativos sustanciales sobre otras características físicas del material compuesto.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un material compuesto que comprende al menos una resina polimérica y opcionalmente al menos un refuerzo fibroso, en el que la resina polimérica

comprende:

al menos una resina epoxi difuncional; y
al menos una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura.

5 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento de preparar un material compuesto que comprende las etapas de:

proporcionar una resina polimérica y al menos un refuerzo fibroso; y

10 aplicar la resina polimérica al refuerzo fibroso;

en el que la resina polimérica comprende al menos una resina epoxi difuncional, y al menos una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura.

15 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona una resina polimérica, en la que la resina polimérica comprende:

al menos una resina epoxi difuncional; y

20 al menos una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura.

Se ha descubierto que la selección y combinación de los componentes de la presente invención da como resultado un material compuesto que tiene una resistencia a la tracción y una resistencia CAI mejoradas en comparación con
25 los sistemas convencionales.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que los beneficios de una resistencia a la tracción y resistencia CAI mejoradas pueden obtenerse sin afectar sustancialmente a otras propiedades físicas deseables del material compuesto resultante (por ejemplo unión matriz-fibra, tolerancia a los daños, disipación de la tensión, rendimiento en
30 la compresión, etc.).

El aumento observado tanto en la resistencia CAI como en la resistencia a la tracción es sorprendente y forma una base de esta invención.

35 Específicamente, el uso de una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura en lugar de las resinas glicidil amina para-sustituidas, usadas convencionalmente en matrices prepreg aeroespaciales, imparte una mayor dureza al material compuesto, así como un aumento del módulo de la resina base. Esto da lugar a un cambio de etapa en el rendimiento CAI. Sorprendentemente, las resinas seleccionadas de la presente invención también imparten una resistencia a la tracción muy alta al material compuesto. Sin desear
40 quedar ligada a teoría alguna, se ha asumido que los beneficios de la invención se atribuyen debido a las estupendas características de traslación.

El término resina polimérica, como se usa en este documento, se refiere a un sistema polimérico.

45 La expresión "resina polimérica" y "sistema polimérico" se usan de forma intercambiable en la presente solicitud, y se entiende que se refieren a mezclas de longitudes de cadena de resinas que tienen longitudes de cadena variables. Por lo tanto, el término polimérica incluye una realización en la que las resinas presentes están en forma de una mezcla de resina que comprende cualquiera de monómeros, dímeros, trímeros o resina epoxi, que tenga una longitud de cadena mayor de 3. La resina polimérica resultante cuando está curada forma una matriz reticulada de
50 resina.

Por lo tanto, la resina polimérica puede estar compuesto de resina al 50-90% en peso en forma de monómero, al 30-5% en peso en forma de un dímero, al 20-0,5% en peso en forma de un trímero, y menos del 20% en peso en forma de polímeros de longitud de cadena mayor de 3.

55 La resina epoxi difuncional puede ser cualquier resina epoxi difuncional adecuada. Se entenderá que ésta incluirá cualquier resina epoxi adecuada que tenga dos grupos epoxi funcionales.

La resina epoxi difuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, aromática, alicíclica o heterocíclica.

60 Las resinas epoxi difuncionales, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en: diglicidil éter de Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromado), fenol y cresol epoxi novolacs, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxi aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos,

olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de las mismas.

La resina epoxi difuncional puede seleccionarse preferiblemente entre diglicidil éter de Bisfenol F, diglicidil éter de Bisfenol A, diglicidil dihidroxi naftaleno, o cualquier combinación de las mismas.

Es más preferido diglicidil éter de Bisfenol F.

El diglicidil éter de Bisfenol F está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials con los nombres comerciales Araldite GY281 y GY285. Otros ejemplos de resinas epoxi difuncionales adecuadas disponibles comercialmente incluyen Epikote y Epon, que son diglicidil éteres de Bisfenol A y F, y están disponibles comercialmente en Hexion Specialty Chemicals de Columbus, Estados Unidos.

La resina epoxi difuncional puede usarse sola o en cualquier combinación adecuada.

La resina epoxi difuncional puede estar presente en el intervalo del 80% en peso al 0,1% en peso del material compuesto. Más preferiblemente, la resina epoxi difuncional está presente en el intervalo del 70% en peso al 0,1% en peso. Más preferiblemente, la resina epoxi difuncional está presente en el intervalo del 40% en peso al 10% en peso.

La resina epoxi difuncional puede aplicarse al refuerzo fibroso. El refuerzo fibroso puede estar completa o parcialmente impregnado por la resina epoxi difuncional. En una realización alternativa, la resina epoxi difuncional puede ser una capa separada que está próxima a, y en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente dicho refuerzo fibroso.

La resina epoxi trifuncional es un compuesto que comprende al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura. La resina epoxi puede ser cualquier resina epoxi adecuada. Se entenderá que ésta incluirá resinas epoxi trifuncionales.

Se entenderá que las resinas trifuncionales tienen tres grupos epoxi sustituidos directamente o indirectamente en una orientación meta en el anillo fenilo de la estructura del compuesto.

Además, se prevé que el anillo fenilo pueda estar sustituido por otros grupos de sustituyentes no epoxi adecuados. Los grupos de sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen radicales de hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, halo, nitro o ciano. Los grupos de sustituyentes no epoxi pueden ser sustituyentes lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos.

Los grupos de sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo fenilo en las posiciones para u orto, o unidos en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi.

Las resinas epoxi trifuncionales, a modo de ejemplo, pueden incluir las basadas en fenol y cresol epoxi novolacs, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, triglicidil aminofenilos, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de las mismas.

La resina epoxi trifuncional puede ser triglicidil meta aminofenol.

El triglicidil meta aminofenol está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials con el nombre comercial Araldite MY0600, y en Sumitomo con el nombre comercial ELM-120.

La resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura puede estar presente en el intervalo del 80% en peso al 5% en peso del material compuesto. Más preferiblemente, la resina epoxi está presente en el intervalo del 75% en peso al 5% en peso. Más preferiblemente, el resina epoxi está presente en el intervalo del 40% en peso al 10% en peso.

La resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura puede aplicarse al refuerzo fibroso.

Se entenderá que las referencias a resina epoxi meta-sustituida se refiere a las que tienen una configuración sobre un anillo fenilo en la resina como se muestra en la Figura 1.

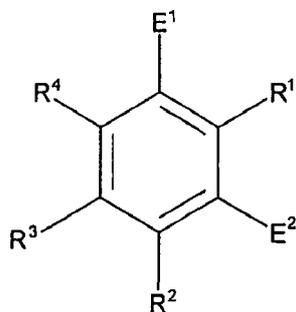


Figura 1

5 En la que R¹, R², R³ y R⁴ representan grupos de sustituyentes no epoxi adecuados sustituidos en el anillo fenilo. Los grupos de sustituyentes no epoxi adecuados son como se enumeran a continuación en este documento. Los sustituyentes no epoxi R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser iguales o seleccionarse independientemente.

10 En la que E¹ y E² representan la estructura epoxi en la que los grupos E¹ y E² se terminan o comprenden un grupo epoxi.

15 R¹, R², R³ y R⁴ también pueden representar grupos epoxi adicionales en la realización en la que más de dos grupos epoxi están unidos directamente al anillo fenilo. En esta realización, se entenderá que el término resina epoxi meta-sustituida se refiere a al menos dos de los grupos epoxi estando E¹ y E² unidos al anillo fenilo en una configuración meta con referencia entre sí.

20 El refuerzo fibroso puede estar completa o parcialmente impregnado con la resina epoxi. En una realización alternativa, la resina epoxi puede ser una capa separada que está próxima a, y en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente dicho refuerzo fibroso.

25 El refuerzo fibroso del material compuesto puede seleccionarse entre cualquier material fibroso, incluyendo sistemas de fibras híbridos o mixtos que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de las mismas. Preferiblemente, el refuerzo fibroso puede seleccionarse entre cualquier material adecuado, tal como fibra de vidrio, fibras de carbono o aramida (poliamida aromática).

El refuerzo fibroso es más preferiblemente fibras de carbono.

30 El refuerzo fibroso puede comprender fibras craqueadas (es decir, sin fin) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. Se prevé que el uso de fibras craqueadas o selectivamente discontinuas puedan facilitar el amarre del material compuesto antes de curarse completamente, y mejorar su capacidad de tomar forma.

El refuerzo fibroso puede ser una forma de estructura textil tejida, no corrugada, no tejida, unidireccional o multiaxial.

35 La forma tejida puede seleccionarse entre un estilo sin adornos, de satín o sarga. Las formas no corrugadas o multiaxiales pueden tener varias orientaciones de las hebras y las fibras.

Dichos estilos y formas son bien conocidos en el campo de los refuerzos compuestos, y están disponibles comercialmente en varias empresas, incluyendo Hexcel Reinforcements de Villeurbanne, Francia.

40 El material compuesto puede incluir al menos una resina epoxi multifuncional adicional.

La resina epoxi multifuncional adicional es una resina que tiene una funcionalidad epoxi de al menos tres, y es que no tiene un anillo fenilo en la estructura que tenga grupos epoxi meta-sustituidos.

45 La resina epoxi multifuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, aromática, alicíclica o heterocíclica.

50 Las resinas epoxi multifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en fenol y cresol epoxi novolacs, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles dialifáticos, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas; glicidil aminas aromáticas, triglicidil amino fenoles, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de las mismas.

- Los ejemplos específicos de resina epoxi multifuncional adecuada incluyen, a modo de ejemplo, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil metano (TGDDM, disponible comercialmente como Araldite MY720 y MY721 en Huntsman Advanced Materials, o ELM 434 en Sumitomo), triglicidil éter de para aminofenol (disponible
- 5 comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 en Huntsman Advanced Materials), resinas epoxi basadas en dicitopentadieno, tales como Tactix 556 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials), tris-(hidroxil fenilo), y resina epoxi basada en metano, tal como Tactix 742 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials).
- 10 Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen las basadas en fenol novolacs, tales como DEN 438 (de Dow Chemicals), DEN 439 (de Dow Chemicals), o cresol novolacs, tales como Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials), y Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials).
- Las resinas epoxi multifuncionales pueden usarse solas o en cualquier combinación adecuada.
- 15 La resina epoxi multifuncional, si está presente, puede estar presente en el intervalo del 80% en peso al 0,1% en peso del material compuesto. Más preferiblemente, la resina epoxi multifuncional puede estar presente en el intervalo del 70% en peso al 0,1% en peso. Más preferiblemente, la resina epoxi multifuncional puede estar presente en el intervalo del 40% en peso al 5% en peso.
- 20 La resina epoxi multifuncional puede aplicarse al refuerzo fibroso. El refuerzo fibroso puede estar completa o parcialmente impregnado con la resina epoxi multifuncional. En una realización alternativa, la resina epoxi multifuncional puede ser una capa separada que está próxima a, y en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente dicho refuerzo fibroso.
- 25 El material compuesto puede incluir partículas termoplásticas insolubles.
- La expresión "partículas termoplásticas insolubles" incluye cualquier material adecuado que sea plástico y en forma de polvo, forma pulverizada, o en forma de partícula, antes del curado, y sustancialmente insoluble en la
- 30 composición de resina.
- El término "partículas" también incluye fibras, copos, barras, cualquier otra partícula tridimensional, o cualquier combinación de las mismas.
- 35 Las partículas pueden tener cualquier forma adecuada incluyendo, a modo de ejemplo, fibrosas, esféricas, elipsoidales, esferoidales, discoidales, dendríticas, barras, discos, aciculares, cuboides o poliédricas.
- Las partículas termoplásticas insolubles pueden tener geometrías bien definidas o pueden tener una forma irregular.
- 40 Las partículas termoplásticas insolubles pueden tener una dispersión de tamaño teniendo al menos el 80% de las partículas un tamaño en el intervalo de 1 μm a 100 μm . Preferiblemente, teniendo al menos el 80% de los aditivos un tamaño en el intervalo de 5 μm a 70 μm . Más preferiblemente, teniendo el 80% de los aditivos un tamaño en el intervalo de 8 μm a 60 μm .
- 45 Las partículas termoplásticas insolubles pueden ser polímeros, que pueden ser homopolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o terpolímeros.
- Las partículas termoplásticas insolubles pueden ser resinas termoplásticas que tienen enlaces sencillos o múltiples seleccionados entre 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 incorporan los siguientes restos en la estructura polimérica principal o en las cadenas laterales colgantes en la estructura polimérica principal: restos amida, restos imida, restos éster, restos éter, restos carbonato, restos uretano, restos tioéter, restos sulfona y restos carbonilo.
- 50
- 55 Las partículas termoplásticas insolubles también pueden tener una estructura parcialmente reticulada. Las partículas pueden ser cristalinas o amorfas o parcialmente cristalinas.
- Las partículas termoplásticas insolubles se seleccionan entre poliamidas.
- 60 Se entenderá que las partículas termoplásticas insolubles seleccionadas entre poliamidas pueden ser insolubles a lo largo de todo el procedimiento de preparación del material compuesto, y pueden estar presentes en el área intercalada del material compuesto.

Las partículas termoplásticas insolubles pueden escogerse, a modo de ejemplo, entre poliamida 6 (caprolactama-PA6), poliamida 12 (lauro lactama-PA12), poliamida 11, poliuretano, metacrilato de polimetilo, metacrilato de polimetilo reticulado, polietileno sulfona densificada, o cualquier combinación de las mismas.

5

Preferiblemente, las partículas termoplásticas insolubles se seleccionan entre las siguientes, solas o en combinación, poliamida 6, poliamida 12, poliamida 11, o cualquier combinación de las mismas.

Las partículas termoplásticas insolubles adecuadas incluyen polvos de poliamida disponibles comercialmente en Arkema en Francia con el nombre comercial Orgasol.

10

La partícula termoplástica insoluble, si está presente, puede estar presente en el intervalo del 35% en peso al 0% en peso del material compuesto. Preferiblemente, la partícula termoplástica insoluble puede estar presente en el intervalo del 35% en peso al 0,1% en peso. Más preferiblemente, la partícula termoplástica insoluble puede estar presente en el intervalo del 20% en peso al 5% en peso. Más preferiblemente, la partícula termoplástica puede estar presente en el intervalo del 20% en peso al 5% en peso. Más preferiblemente, la partícula termoplástica insoluble puede estar presente en el intervalo del 15% en peso al 5% en peso.

15

Sin desear quedar limitado a teoría alguna, se cree que las mejoras en la tolerancia a daños y en la resistencia a la tracción con entalladura se consiguieron usando diferentes tipos de partículas termoplásticas insolubles y mezclas de las mismas.

20

Las partículas termoplásticas insolubles pueden comprender una mezcla copolimérica de PA12 y PA6. La mezcla copolimérica puede comprender PA6 en el intervalo del 10% en peso al 90% en peso, y PA12 en el intervalo del 90% en peso al 10% en peso.

25

Usando un copolímero de PA6 y PA12, es posible para obtener una intercalación de bajo módulo sin afectar al módulo de la resina base, y adicionalmente, sin comprometer la resistencia global al agua del compuesto en condiciones húmedas a efectos de humedad.

30

El comportamiento del copolímero de PA6 y PA12 es diferente en comparación con el tipo PA6 convencional debido a sus bajos puntos de fusión. Estas partículas se fundirán durante el curado y cambiarán de forma durante la refrigeración. El copolímero tiene un bajo nivel de cristalinidad, e induce una mayor mejora de dureza, que puede explicarse por un mayor nivel de fijación de grietas. Los copolímeros se deformarán en cizallamiento justo por debajo de la ILSS (Resistencia al Cizallamiento Interlaminar) de la resina principal, por lo que la fractura por cizalladura se retrasará en las hebras adyacentes.

35

La adición de partículas termoplásticas insolubles actúa para aumentar el rendimiento CAI del material compuesto. Para aumentar adicionalmente el rendimiento CAI del material compuesto, el Orgasol convencional (Orgasol 1002 DNAT1) se reemplazó por grados de Orgasol diferentes. Los grados seleccionados eran copolímeros PA6 con PA12 con un punto de fusión inferior en comparación con la T_g (temperatura de transición vítrea) de la resina. Estos grados tienen un bajo nivel de cristalinidad, y se fundirán durante el ciclo de curado y cambiarán de forma después del curado en la intercalación. Este procedimiento generará una interfaz más alisada y más gradual en comparación con la interfaz creada con el grado Orgasol 1002 que no se ve afectado por el ciclo de durado. Orgasol 1002 DNAT 1 es un PA6 con un punto de fusión de 217 °C. Estos grados pueden afectar a la dureza de la intercalación.

45

Las partículas termoplásticas insolubles específicas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, las que se indican a continuación:

• Orgasol 3502 D NAT 1 (copolímero de PA12 al 50% y PA6 al 50%) con un punto de fusión de 142°C, tamaño de partícula de 20 micrómetros

50

• Orgasol CG199 en grado de desarrollo (copolímero de PA12 al 80% y PA6 al 20%) con un punto de fusión de 160 °C, tamaño de partícula de 20 micrómetros y un peso molecular inferior en comparación con los grados comerciales, tales como Orgasol 1002 DNAT1

55

• Orgasol 3801 DNAT1 (copolímero de PA12 y PA6) con un punto de fusión de 160 °C, tamaño de partícula de 20 micrómetros y un peso molecular mayor que CG199 y comparable con el Orgasol 1002 DNAT1

• Orgasol 1002 D NAT1 (PA6 al 100%) con un punto de fusión de 217 °C, tamaño de partícula de 20 micrómetros

60

Estos grados de Orgasol de partículas termoplásticas insolubles pueden usarse por sí mismos o en cualquier combinación.

El material compuesto puede incluir al menos un agente de curado.

Los agentes de curado de la invención son los que facilitan el curado de los compuestos epoxi-funcionales de la invención, y, particularmente, facilitan la polimerización de apertura de anillo de dichos compuestos; en una realización particularmente preferida, dichos agentes de curado incluyen los compuestos que se polimerizan con el compuesto o los compuestos epoxi-funcionales, en la polimerización de apertura de anillo de los mismos.

Pueden usarse dos o más de dichos agentes de curado en combinación.

10

Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido náutico (NA), anhídrido metilnáutico (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 endometileno tetrahidroftálico, anhídrido hexacloroendometileno tetrahidroftálico (Chlorentic Anhídrido - disponible en Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, Ill.), anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA - disponible en Aldrich), anhídrido succínico (SA), nonenilanhídrido succínico, dodecenilanhídrido succínico (DDSA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebácico y polianhídrido poliazelaico.

20

Los agentes de curado adecuados adicionales son las aminas, incluyendo 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).

25

Además, los agentes de curado adecuados pueden incluir polioles, tales como etilenglicol (EG - disponible en Aldrich), poli(propilenglicol), y alcohol polivinílico); 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-butilfenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 600-700, y la resina de p-n-octilfenol-formaldehído, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1200-1400, estando estas disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, en Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, N.Y.). Además, como para las resinas de fenol-formaldehído, también es adecuada una combinación de CTU guanamina, y resina de fenol-formaldehído que tenga un peso molecular de 398, disponible comercialmente como CG-125, en Ajinomoto USA Inc., Teaneck, N.J.

35

Pueden usarse todavía resinas adecuadas adicionales que contienen grupos fenólicos, tales como resinas basadas en resorcinol, y resinas formadas mediante polimerización catiónica, tales como copolímeros de DCPD - fenol. Más resinas adecuadas adicionales son resinas de melamina-formaldehído, y resinas de urea-formaldehído.

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

45

Los 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 amina trifluoruro de boro, tales como Anchor 1170, disponible en Air Products & Chemicals, Inc.

50

Aún más agentes de curado adecuados incluyen 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaespiro[5,5]undecano, que está disponible comercialmente como ATU, en Ajinomoto USA Inc., así como dihidrazida alifática, que está disponible comercialmente como Ajicure UDH, también en Ajinomoto USA Inc., y polisulfuro terminado con mercapto, que está disponible comercialmente como LP540, en Morton International, Inc., Chicago, Ill.

55

El agente o agentes de curado se seleccionan de tal forma que proporcionen el curado del componente de resina del material compuesto cuando se combinan con los mismos a las temperaturas adecuadas. La cantidad de agente de curado necesaria para proporcionar el curado adecuado del componente de resina variará dependiendo de varios factores, incluyendo el tipo de resina que se va a curar, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. Típicamente, los agentes de curado incluyen cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos de ácido, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazoles e hidrazinas. La cantidad particular de agente de curado necesaria para cada situación particular puede determinarse mediante la experimentación de rutina ya establecida.

60

Los agentes de curado preferidos ejemplares incluyen 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS), ambas disponible comercialmente en Huntsman.

- 5 El agente de curado, si está presente, puede estar presente en el intervalo del 45% en peso al 5% en peso del material compuesto. Más preferiblemente, el agente de curado puede estar presente en el intervalo del 30% en peso al 10% en peso. Más preferiblemente, el agente de curado puede estar presente en el intervalo del 25% en peso al 15% en peso.
- 10 El material compuesto también puede incluir ingredientes adicionales, tales como mejoradores del rendimiento y agentes de modificación. Los mejoradores del rendimiento o agentes de modificación, por ejemplo, pueden seleccionarse entre flexibilizadores, agentes/partículas de endurecimiento, aceleradores, polímeros termoplásticos y cauchos de núcleo-carcasa, retardantes a la llama, agentes humectantes, pigmentos/tintes, absorbentes de UV, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad.
- 15 El material compuesto también puede comprender un acelerador que es típicamente una urona. Los aceleradores adecuados, que pueden usarse solos o en combinación incluyen N,N-dimetilo, N'-3,4-diclorofenil urea (Diuron), N'-3-clorofenil urea (Monuron), y preferiblemente N,N-(4-metil-m-fenilen bis[N',N'-dimetilurea] (UR500).
- 20 Puede usarse cualquier polímero termoplástico adecuado. Los polímeros termoplásticos adecuados para su uso con la presente invención incluyen cualquiera de los siguientes solos o en combinación: poliéter sulfona (PES), poliéter etersulfona (PEES), polifenil sulfona, polisulfona, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliurea, poliariéter, poliariilsulfidas, policarbonatos, óxido de polifenileno (PPO) y PPO modificado.
- 25 Los agentes/partículas de endurecimiento pueden incluir, a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes solos o en combinación: poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polieteretercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polímeros de hidrocarburo de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, PTFE, elastómeros y elastómeros segmentados.
- 30 Otros agentes/partículas de endurecimiento adecuados pueden incluir policarbonatos, poliacetato, óxido de polifenileno, polifenileno sulfida, poliarilatos, poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, poliamidoimidazoles, poliéter imidas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
- 35 Los agentes/partículas de endurecimiento pueden formarse a partir de polímeros, que pueden ser homopolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o terpolímeros.
- Los agentes/partículas de endurecimiento pueden formarse a partir de resinas termoplásticas que tienen enlaces sencillos o múltiples seleccionados entre 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 incorporan los siguientes restos en la estructura polimérica principal o en las cadenas laterales colgantes de la estructura polimérica principal: restos amida, restos imida, restos éster, restos éter, restos carbonato, restos uretano, restos tioéter, restos sulfona y restos carbonilo.
- 40 Los agentes/partículas de endurecimiento también pueden tener una estructura parcialmente reticulada. La estructura puede ser cristalina o amorfa o parcialmente cristalina.
- Los agentes/partículas de endurecimiento, si están presentes, pueden estar presentes en el intervalo del 45% en peso al 0% en peso del material compuesto. Más preferiblemente, las partículas de endurecimiento pueden estar presentes en el intervalo del 25% en peso al 5% en peso. Más preferiblemente, las partículas de endurecimiento pueden estar presentes en el intervalo del 15% en peso al 10% en peso.
- 50 Un agente/partícula de endurecimiento adecuada, a modo de ejemplo, es Sumikaexcel 5003P, que está disponible comercialmente en Sumitomo Chemicals. Las alternativas a 5003P son polisulfona Solvay 105P, o los grados terminados no hidroxilo, tales como Solvay 104P.
- 55 Sin desear quedar limitado a teoría alguna, se asume que los agentes/partículas de endurecimiento, si están presentes, se disuelven en la resina, y tras la fase de curado se separan. Se cree que los agentes/partículas de endurecimiento mejoran la dureza de la resina base.
- 60 Las cargas adecuadas pueden incluir, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes solas o en combinación: sílices, alúminas, titanía, vidrio, carbonato cálcico y óxido cálcico.

Las partículas conductoras adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir cualquiera de las siguientes solas o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, grados conductores de carbono, fullereno, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. También pueden usarse cargas revestidas con metales, por ejemplo, partículas de carbono revestidas con níquel y partículas de cobre revestidas con plata.

5

El material compuesto puede comprender una resina polimérica adicional que es al menos una resina termoestable.

La expresión "resina termoestable" incluye cualquier material adecuado que sea plástico y normalmente, líquido, polvo o moldeable, antes del curado y esté diseñado para moldearse en la forma del producto final. Una vez curada, una resina termoestable no es adecuada para su fusión o remodelado. Los materiales de resina termoestable adecuados para la presente invención incluyen, pero no están limitados a resinas de fenol formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Melamina), bismaleimida, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de cianato éster, polímeros epóxidos, o cualquier combinación de las mismas. La resina termoestable se selecciona preferiblemente entre resinas de epóxidos, resinas de cianato éster, bismaleimida, éster vinílico, benzoxazina y resinas fenólicas.

15

La resina termoestable puede aplicarse al refuerzo fibroso. El refuerzo fibroso puede estar completa o parcialmente impregnado por la resina termoestable. En una realización alternativa, la resina termoestable puede ser una capa separada que está próxima a, y en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente dicho refuerzo fibroso.

20

Se entenderá que las referencias a un material compuesto incluyen materiales que comprenden un refuerzo de fibra, en el que la resina polimérica está en contacto con la fibra pero no impregnada en la fibra. La expresión material compuesto también incluye una disposición alternativa en la que la resina está parcialmente embebida o parcialmente impregnada en la fibra, comúnmente conocido en la técnica como prepreg.

25

El material compuesto formado puede estar en forma de cintas continuas, remolques preimpregnados, redes o longitudes cortadas (las operaciones de corte y rajado pueden realizarse en cualquier punto después de la impregnación). El material compuesto puede ser un adhesivo o una película de revestimiento y puede tener adicionalmente vehículos embebidos en diversas formas tanto tejido, tricotado, como no tejido. El material compuesto puede estar completa o sólo parcialmente impregnado, por ejemplo, para facilitar la retirada de aire durante el curado.

30

Un ejemplo de un material compuesto preferido comprende entre aproximadamente el 22% en peso y el 25% en peso de Bisfenol-F diglicidil éter; entre aproximadamente el 25% en peso y el 30% en peso de triglicidil-m-aminofenol (resina epoxi trifuncional); entre aproximadamente el 17% en peso y el 15% en peso diaminodifenilsulfona (3,3-DDS o 4,4-DDS como un agente de curado); entre aproximadamente el 10% en peso y el 15% en peso de partículas termoplásticas insolubles, y entre aproximadamente el 13% en peso y el 17% en peso de poli(éter sulfona) como un agente de endurecimiento.

40

El material compuesto de la invención puede estar completa o parcialmente curado usando cualquier condición de temperatura, presión y tiempo adecuada conocida en la técnica.

Por lo tanto, de acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento de preparación de un material compuesto curado que comprende las etapas del segundo aspecto, y de curado del material compuesto.

45

La etapa de curado del cuarto aspecto puede ser el uso de cualquier procedimiento conocido. Se prefieren particularmente procedimientos de curado como se describen en este documento.

50

Más preferiblemente, el material compuesto puede curarse usando un procedimiento seleccionado entre radiación UV visible, radiación por microondas, haz de electrones, radiación gamma, u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

Los materiales compuestos mejorados de la presente invención encontrarán aplicación en la preparación de artículos, tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselaje, mamparos, etc.), pero también serán útiles en muchas otras aplicaciones de preparaciones de alto rendimiento que incluyen aplicaciones del automóvil, ferroviarias y marítimas en las que se necesitan una resistencia a la tracción, resistencia a la compresión y resistencia a daños por impacto altas.

60

Por lo tanto, de acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar un material compuesto curado que contiene un artículo que comprende las etapas de:

- preparar un material compuesto curado de acuerdo con el procedimiento del cuarto aspecto; y
- usando el material compuesto curado para producir un artículo aeroespacial.

5 Como alternativa, el procedimiento del quinto aspecto puede ser un procedimiento de preparación de un material compuesto curado que comprende las mismas etapas.

La etapa de curado del proceso o procedimiento del quinto aspecto puede ser cualquier procedimiento conocido. Se prefieren particularmente los procedimientos de curado que se describen en este documento.

10

Cada una de las características descritas en este documento puede combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

Para que la presente invención pueda entenderse más fácilmente, a continuación se hará referencia, a modo de ejemplo, a la siguiente descripción.

15

Se entenderá que todas las pruebas y propiedades físicas enumeradas se han determinado a presión atmosférica y a temperatura ambiente (es decir, 20 °C), a menos que se indique otra cosa en este documento, o a menos que se indique otra cosa en los métodos y procedimientos de prueba a los que se ha hecho referencia.

20

El rendimiento del material compuesto/prepreg de estructura primaria se representa probablemente mejor mediante otras formulaciones que combinan una mezcla de resinas epoxi para-sustituidas difuncionales y trifuncionales endurecidas mediante la adición de poli(etersulfona) (Sumikaexcel 5003P PES) y se curan mediante 4,4-diaminodifenil sulfona. La tolerancia a daños adicional se imparte mediante la adición de micropartículas PA6 (Nylon-6) que sirven para detener las grietas que se propagan a través de la región interlaminar.

25

Los componentes usados para los ejemplos de la presente invención típicamente incluyen los enumerados en la Tabla 1. La formulación de la Tabla 1 no comprende una resina epoxi con una funcionalidad mayor de dos que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura. Por lo tanto, la formulación de la Tabla 1 no entra dentro del alcance de la invención y se incluye sólo como una comparación.

30

Tabla 1. Formulación de material compuesto de comparación

Ingrediente	Comentario
GY 281	Bisfenol-F diglicidil éter
MY 0510	Glicidil amina trifuncional
MY 721	Glicidil amina tetrafuncional
4,4'-DDS o 3,3'-DDS	Diamina aromática curativa
Sumikaexcel 5003P PES	Endurecedor
Orgasol 1002 DNAT 1	Partículas termoplásticas insolubles

Efecto de la formulación en las propiedades de la resina pura

35

Se fabricaron varias formulaciones similares a la mostrada en la Tabla 1 usando MY 0600 (resina epoxi trifuncional con un anillo fenilo meta-sustituido) en lugar de MY 0510 y MY 721 (resinas epoxi multifuncionales no meta-sustituidas). Estas formulaciones se fabricaron y se probaron para determinar su compresión, y usando una prueba de rayo de muesca de un solo borde (SENB) para determinar la energía de la fractura de la resina con la carga de modo I.

40

Además, se determinaron los valores de la G1c (energía de fractura adhesiva) y del módulo para los materiales compuestos preparados. Los procedimientos usados para determinar estos valores fueron los que se indican a continuación:

45

- El valor de la G1c representa la energía de fractura adhesiva de modo 1, y se determina mediante la prueba SENB realizada de acuerdo con la Norma de prueba de la American Society for Testing and Materials (ASTM) E 399.

- El módulo de masa entera se determina por compresión sobre barras de resina de dimensiones 8 mm x 16 mm x 80 mm usando el aparato de guías antipandeo de Boeing y el procedimiento de prueba ASTM D695.

50

Los resultados obtenidos se resumen a continuación:

Tabla 2. Energía de fractura de la resina de las formulaciones de la presente invención

Componente	Formulaciones de la presente invención			
	A	B	C	D
MY721	20,82			
GY281	21,81	14,50	21,81	23,05
MY0600	11,30	33,80	32,12	26,05
PES 5003P	13,81	14,00	13,81	15,00
4,4-DDS	18,94	24,20	18,94	7,01
3,3-DDS				15,39
Orgasol 1002 DNAT1	13,32	13,50	13,32	13,50
Módulo (GPa)	4,1	4,4	4,2	4,6
G1c (J/m ²)	320	351	387	446

Todas las cantidades de los componentes de la Tabla 2 se expresan en términos de % en peso.

5

Los datos de la Tabla 2 muestran que un aumento de la resina meta-sustituida (es decir usando MY 0600 en lugar de resinas epoxi que no contienen al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura) junto con las partículas termoplásticas insolubles (Orgasol 1002), proporciona aumentos significativos y sorprendentes en la dureza de la resina pura (G1c) al mismo tiempo que aumenta el módulo de la resina (relacionado con la compresión con entalladura).

10

Se prepararon formulaciones adicionales que comprendían MY0600, y estas formulaciones se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3. Formulaciones de materiales compuestos de la presente invención

15

Componente	Lote N°						
	55012	55035	55035-1A	1349	1351	65017	1312
4,4'-DDS	11,20	9,33	11,20	18,66	18,66	22,40	7,01
3,3'-DDS	11,20	9,33	11,20	-	-	-	15,39
GY281	23,05	24,80	23,05	24,80	24,80	23,05	23,05
MY0600	26,05	28,03	26,05	28,03	28,03	26,05	26,05
PES	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Orgasol 1002	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50
Total	100	100	100	100	100	100	100

Todas las formulaciones anteriores usaron anteriormente una fibra IM (módulo intermedio) a 268 gsm. Todas las cantidades de componentes de la Tabla 3 se expresan en términos de % en peso.

20 Las propiedades compuestas de las composiciones mostradas en la Tabla 3 se enumeran en la Tabla 4 y se determinaron como se indica a continuación:

25 ▪ Se determinaron el módulo y la resistencia a la tracción a 0° usando un laminado unidireccional de 4 hebras hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en una fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 1 mm. La consolidación se comprobó mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con la Norma EN 2651. Los resultados se normalizaron para dar fracciones al 60% en volumen basadas en el espesor nominal de las hebras en bruto de acuerdo con la Norma EM 3783.

30 ▪ Se determinaron el módulo y la resistencia a la tracción a 90° usando un laminado unidireccional de 8 hebras con amarre de 100/0/0 hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en una fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 2 mm. Se comprobó la consolidación mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con la Norma EN 2957. Los resultados indicados son las resistencias reales.

35

40 ▪ Se determinaron la resistencia al cizallamiento en plano (IPS) y el módulo usando un laminado unidireccional de 8 hebras con amarre de 0/100/0 hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en una fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 2 mm. La consolidación se comprobó mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con la Norma AITM 1,0002. Los resultados citados no están normalizados.

5 ▪ Se determinó la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) usando un laminado de 8 hebras hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en una fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 2 mm. La consolidación se comprobó mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con la Norma EN 2563. Los resultados indicados son las resistencias reales.

10 ▪ Se determinó la resistencia al cizallamiento interlaminar de hebra cruzada (X-PLY ILSS) usando un laminado de 8 hebras con amarre de +45°-45° hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en una fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en un autoclave y dio un espesor nominal de 2 mm. La consolidación se comprobó mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con la Norma EN 2563. Los resultados indicados son las resistencias reales.

15 ▪ Se determinó la compresión después del impacto (CAI) usando el laminado con amarre casi isotrópico, 16 hebras de prepreg con un contenido de resina del 35% con amarre de 25/50/25 y 268 gsm de FAW (peso en área de la fibra). El laminado se cura a 180 °C durante 2 horas en el autoclave, y el espesor del laminado final es de ~4 mm. La consolidación se comprobó por exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con la Norma AITM 1,0010, expedida el 2 de junio de 1994.

20 ▪ Se determinó la compresión con entalladura (OHC) usando un laminado de 20 hebras con amarre de 40/40/20 hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en la fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 5 mm. La consolidación se comprobó mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con el procedimiento de prueba de Airbus AITM 1,0008. Los resultados citados son valores normalizados para dar una fracción al 60% en volumen en base al espesor nominal de las hebras en bruto realizando el cálculo como por la Norma EN 3784 procedimiento B.

30 ▪ Se determinó la tensión con entalladura (OHT) usando un laminado de 20 hebras con amarre de 40/40/20 hecho de 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un contenido de resina del 35% en la fibra de módulo intermedio. El laminado se curó durante 2 horas a 180 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 5 mm. La consolidación se comprobó mediante exploración C. Los especímenes se cortaron y se ensayaron de acuerdo con el procedimiento de prueba de Airbus AITM 1,0008. Los resultados citados son valores normalizados para dar una fracción al 60% en volumen en base al espesor nominal de hebras en bruto realizando el cálculo como por la Norma EN 3784 procedimiento B.

35 Los procedimientos de prueba denominados como EN 2651, EM 3783, EN 2957, EN 2563 y EN 3784 son pruebas estandarizadas usadas por Airbus Industries.

40 Sólo el lote 1312 se ensayó como prepreg. La tabla simplemente sirva para mostrar que MY0600 aumenta la dureza y el módulo. La formulación del lote 1312 usa en su mayor parte 3,3'-DDS y proporciona el módulo más alto. Se esperaba que la formulación del lote 1312 diera el mejor rendimiento a la compresión y se seleccionó para el ensayo sobre la fibra IM.

45 El lote 1312 usó una combinación de 3,3'-DDS y 4,4'-DDS dominada por el 3,3'-DDS más reactivo con una estequiometría del 97%.

Los lotes 55012 y 55035-1 A también usaron una combinación de 3,3'-DDS y 4,4'-DDS (pero una cantidad igual de cada uno) con una estequiometría de amina:epoxi de ~97%.

50 El lote 55035 usó la misma combinación de aminas que 55012, pero a una estequiometría inferior (75%).

El lote 65017 usó solamente 4,4-DDS como el curativo, pero todavía a una estequiometría del 97%.

Tabla 4. Datos de las propiedades del compuesto para las formulaciones de la Tabla 3, todas con un peso en área de la fibra de 268 gsm y un tipo de fibra IM7 con tratamiento superficial modificado

Propiedad	Unidades	Valor	Lote	55012	55035	55035-1A	1349	1351	65017	1312
módulo de tracción a 0°	GPa	22	Seco	185	185	181	183	181	176	187
resistencia a la tracción a 0°	MPa	22	Seco	2978	3119	3197	3030	2935	2875	3333
resistencia a la tracción a 90°	MPa	22	Seco	44	64	60				
módulo de tracción a 90°	GPa	22	Seco	9	9	9				
Resistencia al cizallamiento en plano	MPa	22	Seco	103	97	97	90	114	106	92
Módulo de cizallamiento en plano	GPa	22	Seco	5,50	5,50	5,31	5,20	5,30	5,70	5,30
ILSS	MPa	22	Seco	95	92	90	92	89	99	95
ILSS	MPa	70	Seco	82	80	84	75	77		
ILSS	MPa	90	Seco	76	72		69	72		
ILSS	MPa	120	Seco	64	61	63	59	61		55
ILSS	MPa	70	Húmedo (eqm)*	70	68		71	72		
CAI (25 J)	MPa	22	Seco	286	277	287	284	297	295	270
CAI 1 mm BVID	MPa	22	Seco	188	209	226	225	227	208	206
OHT	MPa	22	Seco	823	797	818	768	827		825
OHC	MPa	22	Seco	402	410	421	402	418	423	406
OHC	MPa	70	Húmedo (eqm)*	292	310			324		

Las siguientes observaciones para las formulaciones de material compuesto de las Tabla 3 pueden hacerse en base a los datos de la Tabla 4:

El uso de MY0600, una resina epoxi trifuncional que tiene un anillo fenilo meta-sustituido en lugar de resinas epoxi que contienen al menos un anillo fenilo insaturado meta-sustituido en su estructura, proporciona aumentos tangibles en:

- Resistencia a la tracción con entalladura (OHT)

10 ▪ CAI a 25 J

- CAI a 1 mm en energía de impacto de daños por impacto apenas visibles (BVID)

El uso de MY0600 en lugar de resinas epoxi que no contienen al menos un anillo fenilo insaturado meta-sustituido en su estructura mejora:

15

- El rendimiento de compresión con entalladura (OHC) (véanse los lotes 55035-1A y 1351)

- La resistencia al cizallamiento en plano

20

El uso de MY0600 en lugar de resinas epoxi que no contienen al menos un anillo fenilo insaturado meta-sustituido en su estructura no tiene un impacto negativo sustancial sobre:

- El módulo y la resistencia a la tracción a 0°
- El módulo al cizallamiento en plano

25 ▪ ILSS a temperaturas entre -55 °C y 120 °C

El aumento simultaneo de OHT y CAI es sorprendente y constituye la base para esta descripción de la invención.

En el contexto de los criterios que se han citado anteriormente como de interés para aplicaciones de compuestos de estructuras primarias, las formulaciones específicas de la presente invención proporcionan beneficios similares. Sin embargo, puede ser necesario tener en cuenta otros factores adicionales al seleccionar una formulación específica para su comercialización. Estos factores adicionales incluyen, por ejemplo, una duración superior y adhesividad.

30

Resinas epoxi multifuncionales adicionales

35

Se prepararon formulaciones de material compuesto específicas adicionales de la presente invención que comprendían resinas epoxi multifuncionales adicionales. Estas formulaciones adicionales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Formulaciones que comprenden resinas epoxi multifuncionales adicionales

Ingrediente	Denominación del lote/material			
	HX1622	HX1622-3	HX1622-3A	HX1622-4
Araldite MY721				10,00
Araldite MY0510		7,77	7,36	
Araldite MY0600	26,05	20,00	18,96	25,00
Araldite GY281	23,05			
Araldite GY285		24,55	23,27	16,54
PES	15,00	15,00	15,00	15,00
Orgasol 1002N	13,50	13,50	13,50	13,50
4,4'-DDS	22,40	19,18	21,91	19,96

40

Todas las cantidades de los componentes de la Tabla 5 se expresan en términos de % en peso.

Las propiedades físicas del compuesto de las formulaciones enumeradas en la Tabla 5 se enumeran en la Tabla 6.

45 Las propiedades físicas del compuesto se determinaron como se indica a continuación:

▪ Todos los materiales se ensayaron por BMS8-276, que es el procedimiento de prueba de Boeing para materiales compuestos de estructura primaria. El BMS 8-276 es similar a la norma AIMS 05-01-002 de Airbus que cita muchos de los Procedimientos de Prueba de las Industrias Airbus (AITM) usados para la generación de los datos del texto, pero usa diferentes procedimientos de ensayo, y también diferentes dimensiones de amarres y muestras.

50

- Las propiedades del prepararon se generaron usando 268 gsm de prepreg de peso en área de la fibra con un

contenido de resina del 35%.

Tabla 6. Datos mecánicos para las formulaciones de la Tabla 5

Denominación del Material	HX1622		HX1622-3	HX1622-3A			HX1622-4	
Tipo de fibra	IM7	IM7mod	IM7	IM8	IM7	AS7	IM8	IM7
Resistencia OHT a TA (MPa)	510	518	503	516	504	400	483	516
Resistencia CAI (Cl.1) en lb (MPa)	346	296	363	347	332	311	337	323

5 Debe apreciarse que la fibra IM7 es la fibra IM con un nivel de tratamiento superficial inferior.

Partículas Termoplásticas Insolubles

Usando diferentes partículas intercaladas, el rendimiento puede mejorarse adicionalmente mediante la selección
10 adicional de partículas termoplásticas insolubles.

El desarrollo continuó para mejorar el rendimiento calor/humedad de la combinación de 3502 y 1002, y usando un grado molecular mayor de CG199 denominado 3801 DNAT1, ambos descritos anteriormente en este documento. Las formulaciones que se prepararon se detallan en la Tabla 7.

15

Tabla 7. Formulaciones para diferentes partículas intercaladas (grados de Orgasol)

Componente	Lote 1349 & 1351	Lote 1350 & 1352	Lote 1347	Lote 1348	Lote 1369
GY281	24,80	24,80	24,80	24,80	26,19
MY0600	28,03	28,03	28,03	28,03	29,6
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	13,50	6,75			4,75
Orgasol 3502 DNAT1		6,75	13,5		4,75
CG 199 en grado de desarrollo				13,5	

Todas las cantidades de los componentes de la Tabla 7 se expresan en términos de % en peso.

20 La Tabla 8 muestra las propiedades físicas del compuesto para los compuestos de la Tabla 7. Los valores incluidos en la Tabla 8 se calcularon y se determinaron como se ha analizado previamente con referencia a la Tabla 4.

Tabla 8. Propiedades físicas del compuesto en la fibra IM7 con tratamiento superficial modificado, contenido de resina del 35%, FAW de 268 gsm

Prueba	Temp. de la prueba	Lote 1349-1351 #	Lote 1352 (3502/1002)	Lote 1347 (3502)	Lote 1348 (CG 199)
Resistencia a la tracción a 0° MPa (seco) Módulo de tracción a 0° MPa (seco)	TA/seco TA/seco 70 °C/húmedo 70 °C/húmedo	3310-3350 186 -196	3086 181		
ILSS MPa	TA/seco 70 °C 90 °C 120 °C Húmedo a 70 °C	94,6 82,2 75,5 64 69,9	85 75 69 56 67	88 69,2 59,4 45,8 51	71,5 61,1 56 48,8
Resistencia IPS, MPa Módulo IPS, GPa Resistencia a la tracción con entalladura MPa (amarre de 40/40/20) Resistencia a la compresión con entalladura MPa (amarre de 40/40/20)	TA/seco TA/seco TA/seco TA/seco	103 5,5 823 402	116 5,0 831 415	100,2 4,59 814 394	70 4,31 1070 393
CAI MPa después de impacto a 25 J 30 J 40 J 1 mm BVID	70 °C/húmedo TA/seco	292 286-293 274-289 226-255 185-188	280 340 237	252 307,6 281 245,6 202	274 243 222,45 176 No alcanzado

Los datos del intervalo se obtienen usando los lotes 1349 y 1351.

Las siguientes observaciones pueden hacerse a partir de los datos de la Tabla 8:

El uso de Orgasol 3502 junto con Orgasol 1002 proporciona aumentos tangibles en:

- 5 ▪ CAI a 25 J
 - CAI a 1 mm de energía de impacto de daños por impacto apenas visibles (BVID)
 - OHT
- 10 La combinación Orgasol 3502 con 1002 funciona mejor en comparación con 3502 como único grado:
 - Se registraron una reducción en ILSS y OHC calor/humedad

15 El uso de Orgasol CG 199 en lugar de Orgasol 1002 tuvo un efecto inesperado sobre OHT:

- Se registró un alto valor de OHT para este grado
- Se registraron valores CAI bajos debido al inferior peso molecular de la partícula

20 Se preparó una composición adicional que usó una combinación de partículas PA como intercalación y se enumeró en la Tabla 9.

Tabla 9. Formulación de material compuesto con combinaciones diferentes de Orgasol

25

Componente	Lote 1368
4,4'-DDS	18,66%
GY281	24,81%
MY0600	28,03%
5003P PES	15,00%
Orgasol 1002	6,75%
Orgasol 3801 DNAT1	6,75%
% total en peso	100%

Después, la formulación enumerada en la Tabla 9 se usó junto con las formulaciones enumeradas en la Tabla 7 (es decir, los lotes 1347, 1348, 1350, 1352 y 1369), y se determinaron las propiedades físicas de estos compuestos. Las propiedades físicas se enumeran en la Tabla 10.

30

Las propiedades físicas del compuesto de la Tabla 10 se determinaron usando los mismos procedimientos que se han descrito con referencia a la Tabla 4.

Tabla 10. Resultados de las propiedades físicas del compuesto para las formulaciones de la Tabla 9 y 4.

Prueba	Unidad	Temp. de la prueba (°C)	Fibra ----> FAW (gsm) % de contenido de resina	T800S		IM7 con tratamiento superficial modificado			
				268 35%	268 Qual	268 35%	268 35%	268 35%	268 35%
módulo de tracción a 0°	GPa	22		169		181	181	-	-
resistencia a la tracción a 0°	MPa	22		2845		3089	3086	-	-
Resistencia al cizallamiento en plano	MPa	22		78,2	100,2	70	103	116	117
Módulo de cizallamiento en plano	GPa	22		4,98	4,59	4,31	5,00	5,00	4,90
ILSS	MPa	22		90,1	88	71,5	91	85	94
ILSS	MPa	70			69,2	61,1	73	75	-
ILSS	MPa	90			70,3	56	67	69	72
ILSS	MPa	120			60,5	48,8	53	56	61
ILSS	MPa	70			65	51	67	67	58
CAI (25 J)	MPa	22			253	243	296	340	326
CAI (30 J)						222	-	-	-
CAI (40 J)						176	-	-	-
CAI 1 mm BVID	MPa	22		0	202	no alcanzado	238	237	233
OHT	MPa	22		713	814	1070	817	831	-
OHC	MPa	22		383	394	393	394	415	375
OHC	MPa	70		328	252	274	287	280	292

La Tabla 10 muestra que un compuesto preferido comprende las partículas termoplásticas Orgasol 3801 DNAT1 junto con Orgasol 1002 (grado convencional). Esta proporcionó una mejor retención calor/humedad y rendimiento ILSS sin un impacto negativo sobre las otras características mecánicas.

- 5 Debe apreciarse que la invención no se limitará a los detalles de las realizaciones anteriores, que se escriben únicamente a modo de ejemplo. Son posibles muchas variaciones.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende al menos una resina polimérica y al menos un refuerzo fibroso, en el que la resina polimérica comprende:
- 5 al menos una resina epoxi difuncional;
- al menos una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura; y partículas termoplásticas insolubles seleccionadas entre poliamidas.
- 10 2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina epoxi difuncional se selecciona entre al menos una de resinas epoxi difuncionales saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, aromáticas, alicíclicas o heterocíclicas.
- 15 3. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la resina epoxi difuncional incluye cualquier resina basada en: diglicidil éter de Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromado), fenol y cresol epoxi novolacs, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, epoxi aromática, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, glicidil aminas bromadas, aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, epoxi fluoradas, o cualquier
- 20 combinación de las mismas.
4. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la resina epoxi difuncional se selecciona entre cualquier resina basada en diglicidil éter de Bisfenol F, diglicidil éter de Bisfenol A, diglicidil dihidroxi naftaleno, o cualquier combinación de las mismas.
- 25 5. Material compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la resina epoxi trifuncional incluye cualquier resina basada en: fenol y cresol epoxi novolacs, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, epoxi aromática, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, triglicidil aminofenilos, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, epoxi fluoradas, o
- 30 cualquier combinación de las mismas.
6. Material compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura está presente en el intervalo del 80% en peso al 5% en peso del material compuesto.
- 35 7. Material compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el material compuesto incluye al menos una resina epoxi multifuncional adicional que tiene una funcionalidad epoxi de al menos tres, y no tiene un anillo fenilo en la estructura que tiene grupos epoxi meta-sustituidos.
- 40 8. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la resina epoxi multifuncional adicional incluye cualquier resina basada en: fenol y cresol epoxi novolacs, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles dialifáticos, dietilenglicol diglicidil éter, epoxi aromática, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, glicidil aminas bromadas, aromáticas, triglicidil amino fenoles, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, epoxi fluoradas, o cualquier combinación de las mismas.
- 45 9. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la resina epoxi multifuncional está presente en el intervalo del 80% en peso al 0,1% en peso del material compuesto.
10. Material compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el material compuesto incluye al
- 50 menos un agente de curado.
11. Sistema polimérico, en el que el sistema polimérico comprende:
- al menos una resina epoxi difuncional; y
- 55 al menos una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura; y partículas termoplásticas insolubles seleccionadas entre poliamidas.
- 60 12. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende las etapas de:
- proporcionar una resina polimérica, al menos un refuerzo fibroso, y partículas termoplásticas insolubles seleccionadas entre poliamidas;

aplicar la resina polimérica y partículas termoplásticas insolubles al refuerzo fibroso;

5 en el que la resina polimérica comprende al menos una resina epoxi difuncional, y al menos una resina epoxi trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su estructura.

13. Procedimiento de preparación de un material compuesto curado que comprende las etapas de la reivindicación 12, y de curado del material compuesto.

10 14. Procedimiento de preparación de un material compuesto curado que contiene un artículo que comprende las etapas de:

preparar un material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 13; y

15 usando el material compuesto curado para producir un artículo aeroespacial.