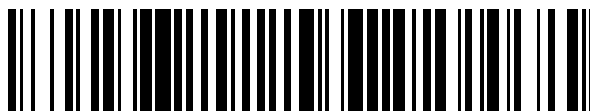


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 975**

51 Int. Cl.:

C08L 61/00 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2008** **E 08737490 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2265658**

54 Título: **Resina termoendurecible que contiene un agente de tenacidad termoplástico irradiado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2013

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES, LTD. (100.0%)
DuxfordCambridge CB2 4QD, GB

72 Inventor/es:

CAWSE, JOHN, L.;
MORTIMER, STEPHEN y
WADE, CHRISTOPHER, J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 400 975 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

Resina termoendurecible que contiene un agente de tenacidad termoplástico irradiado

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere en general a materiales compuestos que incluyen una matriz de resina termoplástica dotado de tenacidad con un agente termoplástico de tenacidad. Más en particular, la presente invención está dirigida a reducir la formación de microgrietas inducidas por el disolvente, que se sabe que se presentan en tales matrices de resina termoplástica tenaces.

2. Descripción de la técnica afín

- 10 Los dos componentes principales de un material compuesto típico son la matriz de resina polímera y el refuerzo fibroso. En la industria aeroespacial, las resinas termoendurecibles se usan comúnmente como uno de los ingredientes principales en una variedad de matrices de resina. Las resinas epoxídicas, las resinas de bismaleimida y las resinas de éster cianurato son resinas termoendurecibles comunes. Es una práctica popular "hacer tenaces" estas resinas termoendurecibles añadiendo cantidades variables de un agente de tenacidad termoplástico. Las polietersulfonas (PES), polieteretersulfonas (PEES) y polieterimiidas (PEI) son unos pocos ejemplos de agentes de tenacidad termoplásticos que se han añadido rutinariamente a resinas termoendurecibles.

- 15 Las resinas termoendurecibles, al igual que muchas otras resinas polímeras, son vulnerables al ataque por ciertos líquidos, tales como disolventes, que están en contacto con la resina curada. Por ejemplo, muchas imprimaciones y pinturas de la industria aeroespacial usan una variedad de disolventes tales como metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK), xileno, tolueno, acetato de isobutilo, etanol, acetato de n-butilo, alcohol isopropílico, glicoléteres y glicolésteres. Es sabido que muchos de estos disolventes atacan la superficie de la resina durante la aplicación de la imprimación y/o la pintura a la pieza de material compuesto acabada. El resultado de este ataque es la formación de microgrietas que pueden penetrar a profundidades variables dentro de la resina. Estas microgrietas pueden tener un efecto sustancial y perjudicial sobre la resistencia física de la pieza de material compuesto acabada.

- 20 Las piezas de material compuesto también pueden estar sometidas a diversos disolventes y líquidos cáusticos que se usan para limpiar la pieza de material compuesto o eliminar la pintura vieja antes de volver a pintar la pieza. Los líquidos para eliminar la pintura normalmente incluyen disolventes fuertes tales como acetona, MEK e hidrocarburos clorados, que son capaces de formar microgrietas en la matriz de resina. Además, la matriz de resina puede exponerse no intencionadamente a disolventes o líquidos durante la vida en servicio de la pieza de material compuesto. Por ejemplo, la matriz de resina se puede exponer a disolventes u otros líquidos posiblemente perjudiciales debido a fugas en un sistema de fluidos dado en el que puede estar situada la pieza.

- 25 Una resina matriz basada en epóxido que incluye PES y/o PEES o sus copolímeros como agente de tenacidad termoplástico es una matriz de resina común para aplicaciones aeroespaciales. En muchos casos, sin embargo, la resina epoxídica endurecida final es susceptible de ataque por disolventes y de la formación de microgrietas con el efecto negativo resultante sobre la estabilidad mecánica de la pieza de material compuesto. Un enfoque para evitar la indeseable formación de microgrietas es usar calidades químicamente reactivas de PES y/o PEES. Por ejemplo, se ha logrado reducir la formación de microgrietas usando PES con terminal amino en vez de PES terminada en hidroxilo, que usualmente se usa para hacer tenaces las resinas epoxídicas. Sin embargo, usualmente es más difícil y caro preparar PES con terminal amino que PES terminada en hidroxilo, menos reactiva que PES terminada en hidroxilo.

El documento US 5 726 216 está dirigido a sistemas de resinas epoxídicas tenaces que comprenden una resina epoxi, un iniciador catiónico y un agente de tenacidad termoplástico,

- 30 Por ejemplo, 3 de D1 describe una de esas composiciones, que incluye una mezcla de una resina epoxídica y una polieterimida. La mezcla contiene también hexafluoroantimoniato de (4-octilfenil)fenilyodonio como agente de curado. El sistema de resina se usa en la preparación de un refuerzo fibroso (véase la Tabla 5).

- 35 El documento EP 1 262 510 da a conocer en el ejemplo 1 la irradiación de un látex de caucho butadieno-estireno carboxilado con cobalto 60, que También se puede reemplazar con rayos X o haz de electrones de acuerdo con el párrafo[0018]. El látex de caucho butadieno-estireno carboxilado es mezcla luego con nailon-6 (ejemplos 12 y 14), resina de poliestireno de alta densidad (ejemplo 13) o polioximetileno (ejemplo 15), todos ellos materiales termoplásticos y no termoendurecibles. De acuerdo con el párrafo [0026] también se puede usar una resina epoxídica.

El documento WO 2007/001705 está dirigido a una composición de resina no curada que comprende un componente de resina termoendurecible que comprende una o varias resinas termoendurecibles; un agente de curado para el mencionado componente de resina termoendurecible, y un componente de resina termoplástica (véase la reivindicación 1). El Ejemplo 1 especifica además una composición que comprende:

- 5 - 27,0 % en peso de MY-051 0 (N,N-diglicidil 4-glicidiloxianilina),
- 24,9 % en peso de GY285 (bis-F epoxi),
- 15,8 % en peso de 3,3'-diaminodifenilsulfona,
- 1,3 % en peso de diacindiamida,
- 13,5 % en peso de polietersulfona micronizada (PES).

- 10 A la vista de lo antes expuesto hay necesidad de desarrollar un procedimiento simple, eficiente y eficaz en cuanto a costes para eliminar o al menos reducir sustancialmente la susceptibilidad de las resinas de matriz termoplásticas dotadas de tenacidad al microagrietamiento inducido por disolventes.

Sumario de la invención

- 15 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan resinas termoendurecibles que se han dotado de tenacidad con un agente de tenacidad termoplástico y que tienen niveles reducidos de formación de microgrietas inducidas por disolventes. La invención está basada en el descubrimiento de que el tratamiento del agente de tenacidad termoplástico con radiación de alta energía causa una reducción en la formación de microgrietas inducidas por disolvente en comparación con la misma resina termoendurecible dotada de tenacidad en la que se usa la versión no irradiada del agente de tenacidad termoplástico.

- 20 La presente invención cubre las formas curada y no curada de la composición de resina así como el preparado que contiene los productos de resina no curada y acabados. La composición de resina incluye un componente de resina termoendurecible, un agente de tenacidad termoplástico irradiado y un agente de curado según se define en las reivindicaciones. El agente de tenacidad termoplástico irradiado se forma antes de mezclarlo con el componente de resina termoendurecible y el agente de curado. Sin que ello suponga asumir teoría particular alguna, se cree que la
- 25 exposición del agente de tenacidad a radiación de alta energía causa la ramificación del polímero termoplástico, lo que da por resultado un aumento medible del peso molecular del polímero termoplástico. Se cree que esta ramificación inducida por la radiación es responsable de la reducción observada de la formación de microgrietas en la matriz de resina termoendurecible dotada de tenacidad..

- 30 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que el uso de un agente de tenacidad termoplástico irradiado proporciona una reducción deseada del microagrietamiento inducido por disolvente sin afectar adversamente a otras propiedades físicas de la resina tenaz resultante. Esto es particularmente importante en las aplicaciones aeroespaciales y otras de alta tensión en las que es esencial que la resistencia física y la tenacidad de la matriz de resina no esté comprometida por una alteración del agente de tenacidad termoplástico.

- 35 El pretratamiento de irradiación del agente de tenacidad para formar un agente de tenacidad termoplástico irradiado antes de mezclarlo con la resina termoendurecible y el agente de curado es un modo simple, eficiente y eficaz en cuanto a costes para reducir sustancialmente el número de microgrietas inducidas por disolvente que se observan normalmente con un agente de tenacidad no irradiado. El procedimiento de pretratamiento por irradiación es adecuado a gran escala y para operaciones de grandes volúmenes a causa de su simplicidad y facilidad con las que se puede irradiar antes de su uso el agente de tenacidad termoplástico. Como ventaja adicional, se cree que el
- 40 tratamiento de irradiación causa cambios permanentes en el agente de tenacidad termoplástico, de manera que el agente de tenacidad irradiado es un aditivo estable que se puede almacenar indefinidamente antes de su uso.

Otra ventaja es que se pueden controlar con precisión el tipo y la cantidad de radiación que se usa para tratar el agente termoplástico. Esto garantiza que se pueden mantener dentro de los objetivos establecidos de seguridad de la calidad el carácter y la calidad de cantidades a escala comercial del agente de tenacidad termoplástico irradiado.

- 45 Los rasgos descritos y muchos otros y las ventajas que se pueden esperar de la presente invención se entenderán mejor haciendo referencia a la descripción detallada siguiente.

Descripción detallada de la invención

- La presente invención se puede usar para reducir las microgrietas en cualquier resina termoendurecible que se ha dotado de tenacidad con un agente de tenacidad termoplástico. Entre tales resinas figuran normalmente un
- 50 componente de resina termoendurecible, un agente de tenacidad termoplástico y un agente de curado. Además. La resina puede contener un número cualquiera de aditivos conocidos y/o cargas que comúnmente se usan en tales

resinas. La invención básicamente implica el pretratamiento de toda o parte de la porción del agente de tenacidad termoplástico con una cantidad suficiente de radiación de alta energía para formar un agente de tenacidad termoplástico irradiado que, cuando se usa en vez del agente de tenacidad no irradiado, proporciona una reducción de la formación de microgrietas en la resina curada. La invención es aplicable a resinas epoxídicas, de éster cianato y bismaleimida. Se prefieren las resinas epoxídicas.

La resina epoxídica puede ser una mezcla de uno o varios epóxidos difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales. La invención es particularmente adecuada para reducir la formación de microgrietas en resinas epoxídicas que principalmente están compuestas por resinas trifuncionales y tetrafuncionales. Las resinas epoxídicas de este tipo son preferidas particularmente para aplicaciones de altas prestaciones, tales como estructuras aeroespaciales. Las cantidades relativas y los tipos de resinas epoxídicas difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales pueden variar ampliamente. Por ejemplo, el componente de resina termoendurecible puede incluir el 0-60 % en peso de resina epoxídica difuncional, el 0-80 % en peso de resina epoxídica trifuncional y el 0-80 % en peso de resina epoxídica tetrafuncional. Más preferiblemente, el componente de resina termoendurecible contendrá el 0-40 % en peso de resina epoxídica difuncional, el 20-60 % de resina epoxídica trifuncional y el 20-60 % en peso de resina epoxídica tetrafuncional. Son muy preferidas las resinas termoendurecibles que contienen el 0-20 % en peso de resina epoxídica termoendurecible difuncional, el 40-60 % en peso de resina epoxídica termoendurecible trifuncional y el 40-60 % en peso de resina epoxídica tetrafuncional.

La resina epoxídica difuncional usada para formar el componente de resina termoendurecible puede ser cualquier resina epoxídica difuncional adecuada que normalmente se usa en materiales compuestos aeroespaciales. Se entenderá que esto incluye cualesquiera resinas epoxídicas adecuadas que tienen dos grupos epoxifuncionales. La resina epoxídica difuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica o heterocíclica.

Entre los ejemplos de resinas epoxídicas difuncionales figuran las basadas en diglicidil éter de Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromado), éteres de glicidilo de aductos de fenol-aldehído, éteres de glicidilo de dioles alifáticos, dietilenglicol diglicidil éter, Epikote, Epon, resinas epoxídicas aromáticas, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente la resina epoxídica difuncional se selecciona entre diglicidil éter de Bisfenol F, diglicidil éter de Bisfenol A, diglicidil dihidroxinaftaleno, o cualquier combinación de los mismos. Son muy preferidos los diglicidil éteres de Bisfenol A y F. Los diglicidil éteres de Bisfenol A y F están disponibles comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Brewster, NY) bajo el nombre comercial Araldite. Una resina epoxídica difuncional individual puede usarse sola o en cualquier combinación adecuada con otros epóxidos difuncionales.

Las resinas epoxídicas trifuncionales y tetrafuncionales pueden ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas o heterocíclicas. Entre las resinas epoxídicas trifuncionales y tetrafuncionales ejemplares figuran las basadas en epoxi novolacs fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenolaldehído; resinas epoxi aromáticas; glicidil éteres alifáticos trifuncionales, poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas; glicidilaminas aromáticas; los derivados poliglicidilo de aminofenoles; glicidil imidinas y amidas heterocíclicas; resinas epoxídicas fluoradas, o cualquier combinación de los mismos.

Se entiende como resina epoxídica trifuncional la que tiene los tres grupos epoxi sustituidos directa o indirectamente sobre el anillo de fenilo en el esqueleto del compuesto. Se entiende que una resina epoxídica tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxi sustituidos directa o indirectamente en el anillo de fenilo en el esqueleto del compuesto. El anillo de fenilo puede estar adicionalmente sustituido con otros grupos sustituyentes no epoxi. A modo de ejemplo, entre los grupos sustituyentes adecuados figuran hidrógeno, radicales hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxi, arilalquiloxilo, arilalquilo, halo, nitro o ciano. Los grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo de fenilo en cualquier posición no ocupada por un grupo epoxi.

Entre las resinas epoxídicas tetrafuncionales figuran N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina, asequible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical Company (Chiyoda-Ku, Tokio, Japón) bajo la marca comercial Tetrad-X y Erisys GA-240, asequible de CVC Chemicals, (Morristown, New Jersey).

Entre las resinas epoxídicas trifuncionales ejemplares figuran el triglicidil éter de paraaminofenol, que es asequible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 de Huntsman Advanced Materials (Brewster, New York) y el triglicidil éter de metaaminofenol, asequible comercialmente de Huntsman Advanced Materials (Brewster, New York) bajo la marca comercial Araldite MY0600, y de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) bajo la marca comercial ELM-120. Entre otras resinas epoxídicas trifuncionales comercialmente asequibles figuran el triglicidil éter de tri(4-hidroxifenil)metano, disponible como Tactix 742; y el triglicidil éter de 1,1,1-tri(4-hidroxifenil)etano, asequible de CVC Chemicals como Epalloy 9000.

Entre las resinas epoxídicas tetrafuncionales ejemplares figuran tetraglicilamina de metilenbisanilina, que es asequible comercialmente como Araldite MY9512 de Huntsman Advanced Materials (Brewster New York) y

N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), que también está disponible comercialmente como Araldite MY720 y MY721, de Hunstam Advanced Materials (Brewster New York), o ELM 434 de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón).

Entre las resinas éster cianato ejemplares que se pueden usar para formar el componente de resina termoendurecible figuran los ésteres cianato de Bisfenol A, Bisfenol E, Bisfenol S, tiodifenol y los aductos de fenol con 5-norbornen-2,3-ciclopentano. Entre las resinas éster cianato comercialmente ejemplares figuran Arocy L10, Arocy T10, Arocy B10 y Arocy M10, aseguibles de Hunstam Advanced Materials. Una resina éster cianato individual se puede usar sola o en combinación con otros tipos de resina de éster cianato y/o en combinación con resinas epoxídicas de acuerdo con formulaciones típicas usadas en la industria aeroespacial.

Entre las resinas bismaleimida que se pueden usar formando el componente de resina termoendurecible figuran los derivados bismaleimida de metilenbisanilina, diaminobencenos, diaminotoluenos y hexametilendiamina, y derivados dialilo tales como el derivado dialílico de Bisfenol A. Entre las resinas bismaleimida comercialmente disponibles ejemplares figuran las suministradas por HOS Technik, St. Stefen, Austria, bajo el nombre comercial Homide y las suministradas por Hunstman bajo el nombre comercial Matrimid. Una resina bismaleimida individual se puede usar sola o en combinación con otros tipos de resinas bismaleimida y/o otras resinas termoendurecibles de acuerdo con formulaciones típicas usadas en la industria aeroespacial.

El componente de resina termoendurecible normalmente es el ingrediente principal de la composición de resina o matriz no curada. La cantidad de componente de resina termoendurecible será del 40 % en peso al 90 % en peso de la composición total de resina no curada. Preferiblemente, el componente de resina de endurecimiento termoplástico estará presente en cantidades del 60 % en peso al 80 % en peso.

El agente de tenacidad termoplástico puede ser cualquiera de los materiales termoplásticos típicos que se usan para hacer tenaces las resinas termoendurecibles aeroespaciales. Los agentes de tenacidad son polímeros, que pueden estar en forma de homopolímeros, copolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o terpolímeros. El agente de tenacidad termoplástico se selecciona entre el grupo constituido por polietersulfonas, poliéteretersulfonas, polieterimidias, polifenilsulfonas y PES/PEES. Las partículas de polímero termoplástico pueden ser cristalinas, o amorfas o parcialmente cristalinas.

Las polietersulfonas y poliéteretersulfonas son los tipos preferidos de material termoplástico. Sin embargo, se pueden usar los otros tipos de materiales termoplásticos con tal de que sean susceptibles de responder adecuadamente al tratamiento con radiación de alta energía, como se describe más adelante, resultando un agente de tenacidad termoplástico irradiado que reduce la cantidad de microgrietas en una resina termoendurecible dada. La cantidad de agente de tenacidad presente en la composición de resina no curada normalmente será del 5 al 50 % en peso. Preferiblemente, la cantidad de agente de tenacidad será del 15 % en peso al 30 % en peso.

Entre los ejemplos de agentes de tenacidad termoplásticos figuran Sumikaexcel 5003P PES, que se puede adquirir en Sumitomo Chemicals Co. (Osaka, Japón) y Solvay Radel A, que es un copolímero de etersulfona y unidades de monómero de eteretersulfona disponible en Solvay Engineered Polymers, Auburn Hills, USA. Opcionalmente, estos PES o copolímeros de PES-PEES se pueden usar en forma densificada.

Las composiciones de resina de la presente invención incluyen al menos un agente de curado. Son agentes de curado adecuados los que facilitan el curado de los compuestos epoxifuncionales y, en particular, facilitan la polimerización por apertura de anillo de tales compuestos epoxídicos. Entre los agentes de curado preferidos figuran los compuestos que polimerizan con el compuesto o los compuestos epoxifuncionales en su apertura de cadena. Se pueden usar dos o más de tales agentes de curado en combinación. Para resinas de éster cianato y resinas bismaleimida, el agente de curado puede ser cualquiera de los típicos agentes de curado usados en la industria aeroespacial. Por ejemplo, los ésteres cianato se pueden curar simplemente calentando, o se puede catalizar añadiendo carboxilatos metálicos y quelatos tales como acetilacetatos de cobalto, cobre, manganeso y zinc junto con otros aditivos tales como nonilfenol.

Entre los agentes de curado adecuados para uso en el curado de componentes de resinas de termoendurecimiento basadas en epóxidos figuran anhídridos, en particular anhídridos policarboxílicos tales como anhídrido náutico (NA), anhídrido metilnáutico (MNA), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHP), anhídrido endometileno-tetrahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometileno-tetrahidroftálico (Chlorentin Anhydride), anhídrido trimetilítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonelsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA), polianhídrido polisebácico y polianhídrido poliazelaico.

Otros agentes de curado epoxídicos adecuados son las aminas, inclusive las aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diamino-difenilmetano, 4,4'-metilenbis(2-etilnilina) y los poliaminosulfonas, tales como 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS), bis(4-

amino-3-metil-5isopropilfenil)metano, dietiltoluendiamina, 1,3.propanodiol bis(4-aminobenzoato), derivados de fluoreno tales como bis(4-amino-fenil)fluoreno.

Como agentes de curado se pueden usar en la presente invención una amplia variedad de composiciones disponibles comercialmente. Una diacindiamida preferida disponible comercialmente es Dyhard 100, asequible comercialmente en Evonik Industries (Marl, Alemania).

Entre otros agentes de curado epoxídicos adecuados figuran imidazol (1,3-diaza-2,4-ciclopentadieno), 2-etil-4-metilimidazol y complejos de amina trifluoruro de boro tales como Anchor 1170, adquirible de AirProducts & Chemicals, Inc. (Allentown, Pensilvania).

El (los) agente(s) de curado se selecciona(n) de manera que proporcionen el curado de la composición de resina cuando se combinan con ella a temperatura adecuada. La cantidad de agente de curado requerida para proporcionar un curado adecuado del componente de resina variará dependiendo de varios factores, incluido el tipo de resina que se cura, la temperatura de curado de cada situación y el tiempo de curado. La cantidad particular de agente de curado requerida para cada situación particular se puede determinar por experimentación rutinaria bien establecida.

Entre los ejemplos de agentes de curado preferidos figuran dicianodiamida, 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS). Preferiblemente la dicianodiamida está presente en cantidades de entre el 0 % en peso y el 10 % en peso de la composición total de resina. Los agentes de curado 4,4'-DDS y 3,3'-DDS están presentes en cantidades que varían del 5 % en peso al 45 % en peso de la composición de resina no curada. Preferiblemente, cualquiera o ambos de estos agentes de curado poliaminosulfona están presentes en cantidades que varían del 10 % en peso al 30 % en peso.

La composición de resina no curada puede incluir también ingredientes adicionales tales como intensificadores del comportamiento o agentes modificadores. Los agentes de intensificación del comportamiento o modificadores, por ejemplo, se pueden seleccionar entre flexibilizadores, agentes/partículas endurecedoras, aceleradores y cauchos de envoltura-núcleo, agentes ignífugos, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, absorbentes de radiación UV, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad.

Son aceleradores adecuados cualesquier de los compuestos urona que comúnmente se usan en aplicaciones aeroespaciales. Son ejemplos específicos de aceleradores que se pueden usar solos o en combinación, N,N-dimetil-N-dimetilo, N'-3,4-diclorofenilurea, N'-3-clorofenilurea y, preferiblemente, N,N-(4-metil-m-fenilen bis[N',N'-dimetilurea], disponible comercialmente como Dyhard UR500, de Evonik Industries (Marl, Alemania).

Entre las cargas adecuadas figuran, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes, sola o en combinación; sílices, alúminas, dióxido de titanio, vidrio, carbonato cálcico, óxido cálcico y óxido magnésico.

Entre las partículas conductoras adecuadas figuran, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes, sola o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, calidades conductoras de carbono, buchminsterfullereno, nanoconductos de carbono y nanofibras de carbono. También se pueden usar cargas cubiertas con metal, por ejemplo, partículas de carbono revestidas con níquel y partículas de vidrio revestidas con plata o cobre.

El material termoplástico usado en forma de agente de tenacidad irradiado, preferiblemente se proporciona en forma de partículas. Sin embargo, el material termoplástico se puede proporcionar de otra forma, tal como escamas, gránulos, películas o líquidos con tal que el material se puede someter uniformemente a radiación de alta energía. La cantidad y el tipo de radiación usada para irradiar el material termoplástico pueden variar dependiendo de los tipos particulares de materiales de termoendurecimiento y termoplástico que se están usando para hacer la composición de resina no curada. Se pueden usar otras fuentes de radiación de alta energía, a saber, rayos X, haces de neutrones y haces de protones siempre que se alcance el mismo nivel de exposición a la radiación que el que se logra con haz de electrones. Se prefiere en particular el uso de haces de electrones.

El material termoplástico se puede exponer a la fuente de radiación de alta energía de cualquier manera que proporcione una exposición uniforme del material. Preferiblemente, el material termoplástico está en forma de partículas, siendo el tamaño de partícula de entre 0,2 micrómetros y 100 micrómetros. Se prefieren tamaños de partícula de 1 micrómetro a 100 micrómetros. Las partículas pueden ser expuestas a la fuente de radiación de alta energía como un lecho fluidizado de partículas o como lecho fijo de partículas. Cuando las partículas están en forma de un lecho fijo, el espesor del lecho de partículas debe ser de 1 a 100 mm. Este tipo de lecho fijo forma una capa de partículas que se puede irradiar uniformemente exponiendo ambas caras de la capa de partículas a la fuente de radiación de alta energía. Las dos caras de la capa de partículas se pueden exponer alternativa o simultáneamente a la fuente de radiación de alta energía, con tal que ambas caras reciban aproximadamente el mismo grado de radiación. La irradiación se puede hacer en una secuencia de varias exposiciones de bajo nivel o una exposición de nivel más alto. Cuando las partículas se someten a radiación de un haz de electrones, se prefieren lechos de partículas fijos que tienen un espesor de 10 mm a 40 mm.

El material termoplástico puede estar contenido para la irradiación en recipientes adecuados incluidos bolsas, cajas, sacos u otros tipos que no resulten significativamente afectados por la dosis de radiación recibida. Son muy adecuados sacos de papel, bolsas de polietileno y cajas de cartón.

5 La radiación del polímero termoplástico se puede realizar usando atmósferas de composición controlada o al aire ambiente normal o en vacío (parcial o total). Por ejemplo, la atmósfera se puede empobrecer en oxígeno o pueden añadirse ciertos compuestos o gases volátiles para crear especies químicas variables sobre el polímero irradiado.

10 La cuantía de exposición a la radiación a la que están expuestas las partículas debe ser tal que aumente de suficientemente a ligeramente la concentración de enlaces carbono-carbono en el material termoplástico, según medición realizada por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Esto es consistente con alguna ramificación o injerto del polímero. También es visible en el espectro de RMN ^1H un aumento de la concentración de ciertos tipos de protón. Por ejemplo, en una muestra expuesta a radiación, la integral de todos los protones entre 7,4 y 7,9 ppm aumentó de 0,03 a 0,04 (tomando un valor de 1.000 para el pico de protón aromático a 8,0 ppm). La cuantía de la exposición a la radiación debe ser tal que se observe el aumento de los niveles deseados de protón y/o enlace carbono-carbono sin afectar adversamente al comportamiento químico del polímero. Por ejemplo, si se desea procesar posteriormente con medios disolventes el polímero irradiado, la exposición a la radiación no debe afectar mucho a la solubilidad de las partículas irradiadas en los disolventes usuales para el material termoplástico, tales como MEK y N-metilpirrolidona.

20 Otro procedimiento para confirmar que las partículas han recibido la cuantía deseada de exposición a la radiación es observar el color de las partículas termoplásticas. La cuantía deseada de exposición a la radiación se alcanza cuando el color de las partículas cambia del color blanco usual o paja pálido usual a un color amarillo claro o ámbar. Además, se puede usar el peso molecular de las partículas termoplásticas para determinar la cuantía apropiada de exposición a la radiación. El peso molecular debe aumentar del 5 al 100 %. Los aumentos preferidos del peso molecular debidos a la exposición a la radiación son del orden del 10 al 100 %.

25 Otra manera de confirmar que las partículas termoplásticas se han sometido a una cantidad de radiación de alta energía suficiente es medir la disminución de la temperatura del punto de nebulización de una mezcla de partículas epoxídicas/termoplásticas que resulta de la irradiación de las partículas termoplásticas. La temperatura del punto de nebulización debe disminuir de 2 a 20 grados Celsius y, preferiblemente, de 5 a 15 °C. La temperatura del punto de nebulización de una resina epoxídica es una medida que se puede realizar para determinar la compatibilidad de varios tipos de termoplástico cargado en una determinada resina epoxídica. El polímero termoplástico a ensayar se disuelve totalmente en la resina líquida para obtener una solución transparente. La temperatura se eleva seguidamente lentamente (por ejemplo, a 1 grado por minuto). Se registra el punto de nebulización cuando la mezcla de polímero/resina comienza a mostrar turbidez. El punto de nebulización varía con la concentración de polímero, el peso molecular y el tipo de epóxido. Normalmente, para el sistema PES/diglicidil éter de Bisfenol A, un punto de nebulización mínimo se presenta a aproximadamente el 2-4 % en peso de PES. Los epóxidos basados en Bisfenol A son particularmente sensibles para mostrar este fenómeno de punto de nebulización con PES.

40 Como ejemplo, el punto de nebulización de una resina epoxídica de Bisfenol A en la que se ha disuelto un 2 % en peso de partículas termoplásticas no irradiadas (por ejemplo, PES o mezcla de PES/PEES) debe tener una temperatura del punto de nebulización de entre aproximadamente 100 °C y 105 °C. Cuando las partículas termoplásticas se irradian de acuerdo con la presente invención formando un agente de tenacidad termoplástico irradiado, la temperatura del punto de nebulización debe caer de 5 °C a 15 °C. Preferiblemente, la temperatura del punto de nebulización debe caer aproximadamente 10 °C.

45 Se ha encontrado que los cambios de propiedades físicas/químicas antes descritas de las partículas termoplásticas se pueden obtener rutinariamente sometiendo las partículas a entre 50 y 300 kiloGray (kGy) de radiación de haz de electrones o rayos gamma. 1 Gray de radiación (abreviadamente Gy) es equivalente a la absorción de 1 Joule por kg de material. Se prefiere que las partículas se sometan a de 100 a 275 kGy de radiación, prefiriéndose particularmente que se sometan en torno a 250 kGy.

50 Los agentes de tenacidad termoplásticos irradiados se usan de la misma manera que sus contrapartes no irradiadas formando composiciones de resina no curada de acuerdo con el procesamiento de la resina estándar y la matriz preimpregnada. En general, las diversas resinas termoendurecibles, termoplásticas y termoplásticas irradiadas se mezclan conjuntamente a 90 °C para dispersar los termoplásticos y luego se calientan a 130 °C para disolver los termoplásticos. La mezcla se enfría luego a 90 °C o menos y el resto de los ingredientes (agente de tenacidad irradiado adicional, agente de curado y aditivos/cargas si las hay) se mezclan en la resina para formar la composición de resina no curada.

55 Se prefiere que sustancialmente la totalidad del agente de tenacidad termoplástico que se usa en una formulación de resina particular sea pretratada con radiación como se ha descrito antes con el fin de maximizar la reducción de la formación de microgrietas. Sin embargo, el agente de tenacidad termoplástico irradiado puede mezclarse con

pequeñas cantidades de agente de tenacidad termoplástico no irradiado siempre que se observe una reducción de la formación de microgrietas en la resina curada. Se prefiere que no más del 30 % en peso del agente de tenacidad termoplástico sea no irradiado.

Las composiciones de resina no curadas se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones en las que se desea resistencia al microagrietamiento. Una aplicación principal es la formación de un preimpregnado en el que la composición de resina no curada se aplica a un refuerzo fibroso de acuerdo con cualquiera de las técnicas conocidas de fabricación de preimpregnados. El refuerzo fibroso puede impregnarse totalmente o parcialmente con la resina no curada. En este último caso, la resina no curada se puede aplicar al refuerzo fibroso como capa separada, que es proximal al refuerzo fibroso y está en contacto con el refuerzo fibroso, pero que no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. El preimpregnado normalmente está cubierto en ambas caras con una película protectora y está enrollada para envío a temperaturas que normalmente están por debajo de la temperatura ambiente para evitar un curado prematuro. Las composiciones de resina no curada se pueden usar con cualquiera de los procedimientos de fabricación de preimpregnados y sistemas de almacenamiento/envío.

El refuerzo fibroso del preimpregnado se puede seleccionar entre sistemas de fibras híbridas o mixtas, incluidas fibras naturales, o una combinación de las mismas. Preferiblemente, el refuerzo fibroso se selecciona entre cualquier material adecuado tal como fibra de vidrio, fibras de carbono o aramida (poliamida aromática). Preferiblemente, el refuerzo fibroso es de fibras de carbono.

El refuerzo fibroso puede comprender fibras agrietadas (esto es, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. El uso de fibras agrietadas o selectivamente discontinuas puede facilitar el apilamiento del material compuesto antes de curarlo totalmente y mejorar su capacidad para ser conformado. El refuerzo fibroso puede estar en forma estructural textil tejida, no tejida, unidireccional o multiaxial, tal como preimpregnado cuasiisotrópico cortado. La forma tejida se puede seleccionar entre un estilo liso, satinado o de trama de sarga. Las formas no onduladas y multiaxiales pueden tener un número de pliegues y orientaciones de fibras. Tales estilos y formas son bien conocidos en el campo de refuerzos de material compuesto y se pueden adquirir comercialmente en diferentes compañías, incluida Hexcel Reinforcements (Daneux, Francia).

El preimpregnado hecho usando las resinas no curadas de la presente invención puede estar en forma de cintas continuas, preimpregnados en mechas, redes, o se pueden realizar longitudes cortadas (operaciones de corte y ranurado en cualquier punto después de la impregnación). El preimpregnado puede ser una película adhesiva o superficial y adicionalmente puede tener vehículos embebidos de varias formas, tanto tejido, tricotado como no tejido. El preimpregnado puede estar total o sólo parcialmente impregnado, por ejemplo para facilitar la eliminación de aire durante el curado.

El preimpregnado se puede moldear usando cualquiera de las técnicas usadas para formar piezas de material compuesto. Normalmente se ponen una o varias capas de preimpregnado en un molde adecuado y se curan formando la pieza de material compuesto final. El preimpregnado de la invención se puede curar total o parcialmente usando cualesquier condiciones de temperatura, presión y tiempo conocidas en la técnica. Normalmente, el preimpregnado se curará en autoclave a temperaturas en torno a 180 °C. Alternativamente, el material se puede curar usando un procedimiento seleccionado entre radiación UV visible, radiación de microondas, haz de electrones, radiación gamma, u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

Una composición de resina no curada ejemplar de acuerdo con la presente invención incluye entre aproximadamente el 22 % en peso y el 25 % en peso de Bisfenol-F o A diglicidil éter; entre aproximadamente el 25 % en peso y el 30 % en peso de triglicidil-(m o p)-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); entre aproximadamente el 17 % en peso y el 21 % en peso de diaminodifenilsulfona (principalmente 4,4-DDS como agente de curado); y entre aproximadamente el 20 % en peso y el 35 % en peso de PES, PEES o PES/PEES que se ha irradiado como se ha descrito antes.

Son ejemplos de la práctica los siguientes.

Ejemplo 1

Preparación de agentes de tenacidad termoplásticos irradiados

Se prepararon como sigue a modo de ejemplo siete agentes de tenacidad termoplásticos irradiados de acuerdo con la presente invención:

Se sellaron separadamente en bolsas de polietileno seis muestras de 1 kg de polvo de PES/PEES (Solvay Radel calidad A105P SFP) a un espesor final de aproximadamente 25 mm. Las seis bolsas se encerraron luego dentro de cajas de cartón de aproximadamente 20 cm x 30 cm. Las cajas de cartón se expusieron a haces de electrones a niveles totales de 64, 128 y 255 kGy y a radiación gamma a niveles de 51, 100 y 200 kGy. Se dio vuelta a las cajas a la mitad de exposición a la radiación para asegurar una buena cobertura del polvo por el haz. Los seis polvos

resultantes tenían un color amarillo claro en comparación con el color blancuzco de los polvos de partida. El polvo irradiado con 255 kGy era ligeramente más amarillo que el polvo irradiado con 64 kGy.

También se encerró dentro de bolsas de polietileno una muestra de 1 kg de polvo de PES (Sumikaexcel 5003P) resultando un espesor final de aproximadamente 25 mm; luego se cargó en cajas de cartón de aproximadamente 20 cm x 30 cm. La caja se sometió a haz de electrones a 275 kGy. El polvo resultante tenía un color amarillo claro en comparación con el color blancuzco del polvo de partida.

No se detectó diferencia significativa en la composición química de los polvos por análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) aparte de un ligero aumento de la concentración de enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Como se ha mencionado previamente, esto es consistente con alguna ramificación e injerto. El polvo que se irradió con 255 kGy tenía un aumento de la señal de Cls de aproximadamente 5 %. Todos los polvos irradiados eran totalmente solubles en los disolventes usuales para PES y PEES, incluidos dimetilsulfóxido y N-metilpirrolidona.

Ejemplo 2

Preparación y ensayo de composiciones de resina con epóxido trifuncional y tetrafuncional

Se usó el procedimiento siguiente para preparar composiciones ejemplares de resina no curada que contiene resina epoxídica trifuncional y tetrafuncional en combinación con los agentes de endurecimiento termoplásticos irradiados preparados en el Ejemplo 1.

Se añadieron a una mezcladora Winkworth a temperatura ambiente 737 g de la tetraglicidilamina de metilenbisanilina (Araldite MY9512) y 654 g del derivado triglicídico de p-aminofenol (MY0510) y se comenzó el calentamiento. Se añadieron 442 g de polvo de PES/PEES o PES, se mezcló y se dispersó. La mezcla se calentó a 130 °C y se mezcló durante 2 horas para disolver el polvo irradiado. La mezcla se enfrió a 90-100 °C. En esta etapa se añadieron 167 g de una mezcla 50/50 de MY0510 y dicianodiamida (Dyhard 100) y se mezcló hasta dispersión, obteniéndose la composición de resina no curada. Se prepararon 7 composiciones diferentes de resina no curada empleando los 7 polvos irradiados de PES/PEES y PES que se prepararon en el Ejemplo 1.

Se usaron las 7 composiciones de resina no curada formando 7 películas de resina empleando un papel de liberación de Dixon Coater y Akrosil (NAT 120 G GL SILOS G1D/D8B); la temperatura del rodillo era de 80 °C con una distancia entre rodillos de 0,013 cm y una velocidad de la línea de 2,0 m/min. Las películas resultantes se usaron para preparar preimpregnado sobre una tela de carbono tejido de fibras 3K Torayca T 300 en una construcción de cinco arneses con 280 g/m² de peso de fibra. La tela está disponible comercialmente como G0803 5 1200, de Hexcel Reinforcements, Dagneux: Las películas se aplicaron en ambas caras de la tela siguiendo la dirección de la urdimbre. Del impregnado se cortaron cuadrados de 300 mm x 300 mm y se pusieron en una bolsa de vacío durante al menos 10 min para asegurar buena consolidación del preimpregnado. Se prepararon paneles de ensayo que contenían las 7 diferentes composiciones de resina no curada usando 8 capas de cuadrados de preimpregnado orientados en 0/90°. Los paneles de ensayo se curaron en un autoclave estándar a velocidades de calentamiento de 1 a 2 °C, una temperatura máxima de 175 °C (tiempo de permanencia de 1 h) y velocidad de enfriamiento de 3 °C.

Para ensayar el microagrietamiento inducido por disolvente, se cortaron muestras de 20 mm x 10 mm de capa panel de ensayo y se montaron en resina Struers Epofix. Se dejó que las muestras montadas curaran durante al menos 12 horas antes de pulirlas en una máquina de desbaste/pulido PowerPro 5000. Se evaluaron las muestras pulidas en cuanto a las microgrietas antes de someterlas al disolvente para asegurar que durante la preparación de la muestra no se generaron microgrietas. Luego se sumergieron las muestras en MEK con la cara pulida hacia arriba. Después de 1, 2 y 7 días, se sacó cada muestra del disolvente y se evaluó usando un microscopio de luz Leica DM L con 50 aumentos para las observaciones iniciales y aumentando los aumentos cuando se trataba de focalizar posibles grietas. Las muestras se sumergieron luego en MEK con la cara pulida hacia arriba. Después de la evaluación, cada muestra se volvió a sumergir en el disolvente.

No se observaron microgrietas en la muestra de resina pulida que contenía PES/PEES irradiada con haz de electrones a 255 kGy hasta el día 7, cuando se observaron sólo unas pocas microgrietas finas. La muestra que contenía PES irradiada con 275 kGy de haz de electrones no agrietó incluso después del día 14.

La Tabla 1 muestra la severidad de las microgrietas en MEK después de 1, 7 y 14 días. La severidad de las microgrietas se puntúa de 1 a 10, siendo 1 agrietamiento severo y 10 ausencia de grietas. La puntuación está basada en la evaluación del tamaño y la cantidad de grietas.

Tabla 1

Muestra	PES usada	Tipo de tratamiento	Nivel de tratamiento	Severidad del microagrietamiento después de x días en MEK		
				1 día	7 días	14 días
AT-7	Sumikaexcel 5003P	Haz de electr.	275 kGy	10	10	10
AT-8	RadelA 105 SFP	Haz de electr.	64 kGy	3	3	3
AT-9	Radel A 105 SFP	Haz de electr.	128 kGy	3	3	3
AT-3	Radel A 105 SFP	Haz de electr.	255 kGy	10	9	
AT-10	Radel A 105 SFP	Gamma	51 kGy	2	2	2
AT-11	Radel A 105 SFP	Gamma	100 kGy	3	3	3
AT-12		Gamma	200 kGy	3	3	3

Ejemplo comparativo 1

5 Las composiciones comparativas de resina no curada se prepararon de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron polvo de PES/PEES no irradiado (Solvay Tadel calidad A 105P SFP) y polvo de PES no irradiado (Sumikaexcel 5003P) en vez de los polvos que se irradiaron de acuerdo con la presente invención.

10 Se prepararon dos muestras de ensayo comparativas usando las composiciones no curadas comparativas. Se ensayaron las dos muestras de ensayo comparativas de la misma manera que en el Ejemplo 2. En la muestra de ensayo comparativo, basado en polvo de PES/PEES no irradiado el día 1, se observaron numerosas grietas significativas. En la muestra de ensayo comparativo, basado en polvo de PES no irradiado el día 1, se observaron más de 100 microgrietas.

La Tabla 2 muestra la severidad de las microgrietas después de 1, 7 y 14 días en MEK. Nuevamente, la severidad del microagrietamiento se evalúa de 1 a 10, siendo 1 severo agrietamiento y 10 sin agrietamiento. La puntuación está basada en evaluación del tamaño y cantidad de grietas.

Tabla 2

Muestra	PES usado	Severidad del microagrietamiento después de x días en MEK*		
		1 día	7 días	14 días
Patrón	5003P	1	1	1
AT-2	Radel A 105 SFP	1	1	

Ejemplo 3

Comportamiento mecánico de productos laminares hechos usando PES y PES/PEES irradiado

- 5 Se midieron los beneficios del microagrietamiento reducido debido al uso de PES y copolímeros de PES/PEES irradiados sobre el comportamiento mecánico mediante determinación de la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) de productos laminares de material compuesto curados. Se midió la ILSS de los productos hechos de PES y PES/PEES no tratado según se describe en el Ejemplo comparativo 1 y los productos laminares hechos con PES y PES/PEES tratados con haz de electrones según se describe en el Ejemplo 1, de acuerdo con el procedimiento de ensayo EN2563. Una serie de muestras de ensayo no se expuso al disolvente MEK, la segunda serie se sumergió en el disolvente MEK durante 6 días antes de ensayarla. La reducción de la ILSS después de exposición al disolvente es una medida de la cuantía de microagrietamiento presente. Los resultados de los ensayos es muestran en la Tabla 3. Estos ensayos de ILSS demuestran la mejora del comportamiento mecánico después de someter al disolvente los productos laminares hechos con resinas y preimpregnados incorporando PES irradiada de acuerdo con la presente invención.
- 10

Tabla 3

Muestra	PES usada	Tipo de tratamiento	Nivel de tratamiento	Exposición a ILSS sin MEK/MPa	ILSS después de 6 días en MEK/MPa	Retención de ILSS, %
AT-7	Sumikaexcel 5003P	Haz de electr.	275 kGy	69,2	60,5	87,5
Patrón	Sumikaexcel 5003P	Ninguno	-	63,1	30,9	49,0
AT-8	Radel A 105 SFP	Haz de electr.	64 kGy	66,0	33,1	50,2
AT-9	Radel A 105 SFP	Haz de electr.	128 kGy	68,6	37,9	55,2
AT-3	Radel A 105 SFP	Haz de electr.	255 kGy	66,2	60,1	90,8
AT-2	Radel A 105 SFP	Haz de electr.	ninguno	69,2		

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina no curada que comprende un componente de resina de termoendurecimiento, un agente de tenacidad termoplástico irradiado y un agente de curado, en la que el agente de tenacidad termoplástico ha sido irradiado con un haz de electrones, rayos gamma, rayos X, haces de neutrones o haces de protones,
5 en la que dicho componente de resina termoendurecible se selecciona entre el grupo constituido por resinas epoxídicas, resinas de éster cianato y resinas de bismaleimida y
en la que dicho agente de tenacidad termoplástico se selecciona entre el grupo constituido por polietersulfonas, polietereetersulfonas, polietereimidas, polifenilsulfonas y PES/PEES.
2. Una composición de resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho agente de curado se selecciona entre el grupo constituido por dicianodiamidas y aminas aromáticas.
- 10 3. Un preimpregnado que comprende una resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 y un refuerzo fibroso.
4. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el mencionado refuerzo fibroso se selecciona entre el grupo constituido por fibras de carbono, fibras de vidrio y fibras cerámicas.
5. Un producto de resina que comprende una resina de acuerdo con la reivindicación 1 que ha sido curada.
- 15 6. Un producto de material compuesto que comprende un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la mencionada resina no curada ha sido curada.
7. Un procedimiento para producir una composición de resina no curada, que comprende la etapa de mezclar un componente de resina termoendurecible con un agente de tenacidad termoplástico irradiado y un agente de curado, en el que el agente de tenacidad termoplástico ha sido irradiado con un haz de electrones, rayos gamma, rayos X,
20 haces de neutrones o haces de protones,
en el que dicho componente de resina termoendurecible se selecciona entre el grupo constituido por resinas epoxídicas, resinas éster cianato y resinas bismaleimida y
en el que dicho agente de tenacidad termoplástico se selecciona entre el grupo constituido por polietersulfonas, polietereetersulfonas, polietereimidas, polifenilsulfonas y PES/PEES.
- 25 8. Un procedimiento para producir una composición de resina no curada de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el agente de curado se selecciona entre el grupo constituido por dicianodiamida y aminas aromáticas.
9. Un procedimiento para producir un preimpregnado, que comprende la etapa de combinar una composición de resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1 con un refuerzo fibroso.
10. Un procedimiento para producir un producto de resina, que comprende la etapa de curar una composición de
30 resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1.
11. Un procedimiento para producir un producto de material compuesto, que comprende la etapa de curar dicha resina no curada que está presente en dicho preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 3.
12. Uso de un agente de tenacidad termoplástico que ha sido irradiado con un haz de electrones, rayos gamma, rayos X, haces de neutrones o haces de protones para aumentar la resistencia a disolventes de una composición
35 de resina termoendurecible tenaz, en el que la composición de resina termoendurecible dotada de tenacidad comprende un componente de resina termoendurecible, el agente de tenacidad termoplástico irradiado y un agente de curado, en el que el agente de tenacidad termoplástico ha sido irradiado con radiación de alta energía antes de añadir dicho agente de tenacidad termoplástico al componente de resina termoendurecible,
en el que dicho componente de resina termoendurecible comprende una resina epoxídica y dicho agente de
40 tenacidad termoplástico es polietersulfona o polietereetersulfona o PES/PEES.