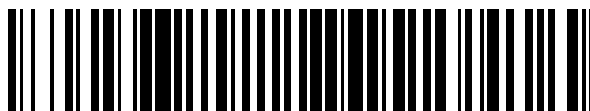


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 530**

51 Int. Cl.:

C08G 59/38 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2008 E 08799863 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2134764**

54 Título: **Material compuesto con mezcla de partículas termoplásticas**

30 Prioridad:

17.04.2007 US 787701

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

22.04.2013

73 Titular/es:

**HEXCEL CORPORATION (100.0%)
11711 DUBLIN BOULEVARD
DUBLIN, CALIFORNIA 94568, US**

72 Inventor/es:

**TILBROOK, DAVID;
BLAIR, DANA;
BOYLE, MAUREEN y
MACKENZIE, PAUL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 401 530 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto con mezcla de partículas termoplásticas

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a un material compuesto pre-impregnado (prepreg) que se usa en la fabricación de piezas de material compuesto de alto rendimiento. Más particularmente, la invención está dirigida a proporcionar un prepreg que pueda ser curado/moldeado para formar piezas de material compuesto que tienen alta resistencia, tolerancia a daños y resistencia a la fractura interlaminar.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Los materiales compuestos se componen típicamente de una matriz continua de resina y fibras de refuerzo como los dos componentes principales. Frecuentemente, los materiales compuestos se requieren para entornos exigentes, tales como en el campo de la industria aeroespacial, donde los límites físicos y las características de las piezas de material compuesto son de importancia crítica.

15 El material compuesto pre-impregnado (prepreg) se usa ampliamente en la fabricación de piezas de material compuesto. El prepreg es una combinación de una matriz de resina no curada y un refuerzo de fibras, que está en una forma que está preparada para ser moldeada y curada en la pieza de material compuesto final. Al pre-impregnar el refuerzo de fibras con resina, el fabricante puede controlar cuidadosamente la cantidad y la ubicación de resina que se impregna en la red de fibras y puede asegurar que la resina se distribuye en la red según se desea. Es bien sabido que la cantidad relativa de fibras y resina en una pieza de material compuesto y la distribución de la resina dentro de la red de fibras tienen un gran efecto sobre las propiedades estructurales de la pieza. El prepreg es un material preferente para su uso en la fabricación de piezas estructurales que soportan cargas y, particularmente, piezas de material compuesto para aplicaciones aeroespaciales, tales como alas, fuselajes, mamparos y superficies de control. Es importante que estas piezas tengan suficiente resistencia, tolerancia a daños y otros requisitos establecidos de manera rutinaria para dichas piezas.

25 Los refuerzos de fibra que se usan comúnmente en el prepreg usado en la industria aeroespacial son telas tejidas multidireccionales o cinta unidireccional que contiene fibras que se extienden paralelas entre sí. Típicamente, las fibras están en forma de haces de numerosas fibras o filamentos individuales, que se conocen como "estopas". Las fibras o estopas también pueden estar troceadas y orientadas aleatoriamente en la resina para formar una estera no tejida. Estas diversas configuraciones de refuerzo de fibras se impregnan con una cantidad cuidadosamente controlada de resina no curada. Típicamente, el material prepreg resultante se coloca entre capas protectoras y se enrolla para su almacenamiento o transporte a la planta de fabricación.

30 El prepreg puede estar también en forma de segmentos cortos de cinta unidireccional troceada que están orientados aleatoriamente para formar una estera no tejida de cinta unidireccional troceada. Este tipo de prepreg se conoce como prepreg "troceado cuasi-isotrópico". El prepreg troceado cuasi-isotrópico es similar al prepreg de estera de fibra no tejida más tradicional, excepto que las cortas longitudes de la cinta unidireccional troceada (chips) están orientadas aleatoriamente en la estera en lugar de fibras cortadas.

35 La resistencia a la tracción de un material compuesto curado viene determinada, en gran medida, por las propiedades individuales de la fibra de refuerzo y la resina de la matriz, así como por la interacción entre estos dos componentes. Además, la proporción de volumen de fibra-resina es un factor importante. Los compuestos curados que están bajo tensión tienden a fallar a través de un mecanismo de daños acumulados debidos a múltiples roturas por tracción de los filamentos de fibras individuales situados en las estopas de refuerzo. Una vez que los niveles de estrés en la resina contigua a los extremos de los filamentos rotos se hacen demasiado grandes, el compuesto completo puede fallar. Por lo tanto, la resistencia de la fibra, la resistencia de la matriz y la eficiencia de la disipación de la tensión en las proximidades de los extremos de los filamentos rotos contribuirá a la resistencia a la tracción de un material compuesto curado.

40 En muchas aplicaciones, es deseable maximizar la propiedad de resistencia a la tracción del material compuesto curado. Sin embargo, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción pueden resultar, frecuentemente, en efectos negativos sobre otras propiedades deseables, tales como la resistencia a la compresión y la tolerancia a daños de la estructura compuesta. Además, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción pueden tener efectos impredecibles sobre la pegajosidad y el tiempo de vida a temperatura ambiente del prepreg. La pegajosidad o adhesividad del prepreg no curado se conoce comúnmente como "pegajosidad". La pegajosidad del prepreg no curado es de considerable importancia durante las operaciones de estratificación y moldeo. El prepreg con poca o ninguna pegajosidad es difícil de formar en laminados que se puedan ser moldeados para formar piezas de material compuesto estructuralmente fuertes. Por el contrario el prepreg con demasiada pegajosidad puede ser difícil de manipular y

también difícil de colocar en el molde. Es deseable que el prepreg tenga la cantidad correcta de pegajosidad para asegurar una manipulación sencilla y buenas características de laminado/moldeo. En cualquier intento de aumentar la resistencia y/o la tolerancia a daños de un material compuesto curado determinado, es importante que la pegajosidad del prepreg no curado permanezca dentro de límites aceptables para asegurar una manipulación y un moldeo adecuados del prepreg.

El "tiempo de vida a temperatura ambiente" del prepreg es el periodo de tiempo que el prepreg puede estar expuesto a condiciones ambiente antes de ser sometido a un grado inaceptable de curado. El tiempo de vida a temperatura ambiente de un prepreg puede variar ampliamente dependiendo de una diversidad de factores, pero está controlado, principalmente, por la formulación de la resina usada. El tiempo de vida a temperatura ambiente del prepreg debe ser suficientemente largo para permitir una manipulación normal y que se realicen las operaciones de estratificación y moldeo sin que el prepreg experimente niveles inaceptables de curado. En cualquier intento de aumentar la resistencia y/o la tolerancia a daños de un material compuesto curado determinado, es importante que el tiempo de vida a temperatura ambiente del prepreg no curado se mantenga tan largo como sea posible, para permitir suficiente tiempo de procesamiento, manipulación y colocación del prepreg antes del curado.

El procedimiento más común de aumentar la resistencia a la tracción del compuesto es cambiar la superficie de la fibra con el fin de debilitar la fuerza de la unión entre la matriz y la fibra. Esto puede conseguirse reduciendo la cantidad de tratamiento de electro-oxidación de la superficie de la fibra después de la grafitización. La reducción de la fuerza de la unión de la matriz de fibra introduce un mecanismo para la disipación de la tensión en los extremos de filamento expuestos mediante desunión interfacial. Esta desunión interfacial proporciona un aumento en la cantidad de daños debido a la tracción que puede soportar una pieza de material compuesto antes de fallar debido a la tensión.

Como alternativa, la aplicación de un revestimiento o "cola" a la fibra puede reducir la fuerza de la unión resina-fibra. Este enfoque es bien conocido en compuestos de fibra de vidrio, pero también puede aplicarse a materiales compuestos reforzados con fibras de carbono. Usando estas estrategias, es posible conseguir aumentos significativos en la resistencia a la tracción. Sin embargo, las mejoras vienen acompañadas de una disminución en las propiedades, tales como la resistencia a la compresión después de impacto (CAI), lo que requiere una alta fuerza de unión entre la matriz de resina y las fibras.

Otro enfoque alternativo es usar una matriz de módulo más bajo. Una resina de módulo bajo reduce el nivel de estrés que se acumula en la proximidad inmediata de los filamentos rotos. Esto se consigue normalmente seleccionando resinas con un módulo intrínsecamente más bajo (por ejemplo ésteres de cianato), o incorporando un ingrediente, tal como un elastómero (butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxi [CTBN], butadieno-acrilonitrilo terminado en amina [ATBN] y similares). Las combinaciones de estos diversos enfoques son también conocidas.

La selección de resinas de módulo más bajo puede ser efectiva para aumentar la resistencia a la tracción del material compuesto. Sin embargo, esto puede resultar en una tendencia a tolerancia a daños, que se mide típicamente por una disminución en las propiedades de compresión, tales como la resistencia a la compresión después de impacto (CAI) y la resistencia a la compresión con un orificio abierto (OHC). En consecuencia, es muy difícil conseguir un aumento simultáneo tanto en la resistencia a la tracción como en la tolerancia a daños.

Normalmente, se usan múltiples capas de prepreg para formar piezas de materiales compuestos que tienen una estructura laminada. La deslaminación de dichas piezas de material compuesto es un modo de fallo importante. La deslaminación ocurre cuando dos capas se despegan una de la otra. Los factores importantes que limitan el diseño incluyen tanto la energía necesaria para iniciar una deslaminación como la energía necesaria para propagarla. La iniciación y el crecimiento de una deslaminación se determinan, frecuentemente, examinando la resistencia a la fractura de Modo I y Modo II. Normalmente, la resistencia a la fractura se mide con materiales compuestos que tienen una orientación de fibra unidireccional. La resistencia a la fractura interlaminar de un material compuesto se cuantifica usando los ensayos G1c (Double Cantilever Beam) y G2c (End Flex Notch). En el Modo I, el fallo de laminado pre-agrietado está gobernado por las fuerzas de desprendimiento y en el Modo II la grieta se propaga por las fuerzas de cizallamiento. La resistencia a la fractura interlaminar G2c está relacionada con la CAI. Los materiales prepreg que exhiben alta tolerancia a daños tienen también altos valores de CAI y G2C.

Una manera sencilla de aumentar la resistencia a la fractura interlaminar ha sido aumentar la ductilidad de la resina de la matriz mediante la introducción de hojas termoplásticas como hojas intercaladas entre las capas de prepreg. Sin embargo, este enfoque tiende a proporcionar materiales rígidos, no pegajosos, que son difíciles de usar. Otro enfoque ha sido el de incluir una capa intermedia de resina dura de aproximadamente 25 a 30 micrómetros de espesor entre las capas de fibra. El producto de prepreg incluye una superficie rica en resina, que contiene delgadas partículas termoplásticas duras. Para el material reforzado con capa intermedia, a pesar de que el valor inicial de la resistencia a fractura en Modo II es aproximadamente cuatro veces más alta que la de los prepregs de fibra de carbono sin capa intermedia, el valor de resistencia a la fractura disminuye a medida que la grieta se propaga y converge a un valor bajo, que es casi el mismo que el del sistema no intercalado. Finalmente, los valores promedio de G2C alcanzan un máximo a medida que la grieta se mueve desde la región interlaminar muy resistente (rica en resina) del material compuesto a

la zona intralaminar menos resistente (fibra).

Aunque los prepregs existentes son adecuados para su uso deseado para proporcionar piezas de materiales compuestos que son resistentes y tolerantes a daños, sigue existiendo todavía una necesidad continua de proporcionar un prepeg que puede ser usado para fabricar piezas de materiales compuestos que tengan niveles de resistencia todavía más altos (por ejemplo, resistencia a la tracción y resistencia a la compresión), tolerancia a daños (CAI) y resistencia a la fractura interlaminar (G1c y G2c).

Sumario de la invención

Según la presente invención, se proporciona un material compuesto pre-impregnado (prepeg) que pueda ser moldeado para formar piezas de materiales compuestos que tienen altos niveles de resistencia, tolerancia a daños y resistencia a fractura interlaminar. Esto se consigue sin causar ningún impacto negativo sustancial sobre las características físicas o químicas del prepeg no curado o la pieza de material compuesto curada.

Los materiales compuestos pre-impregnados de la presente invención se componen de fibras de refuerzo y una matriz. La matriz incluye un componente de resina compuesto por resina epoxi difuncional en combinación con una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos; en el que la resina epoxi multifuncional es una combinación de epoxies trifuncionales y tetrafuncionales. La matriz incluye además un componente de partículas termoplásticas, un agente de endurecimiento termoplástico y un agente de curado. Como una característica de la presente invención, el componente termoplástico está compuesto de partículas termoplásticas de alto punto de fusión y partículas termoplásticas de bajo punto de fusión. Las partículas de bajo punto de fusión se funden durante el procedimiento de curado para proporcionar un aumento en la tolerancia a daños y en la resistencia interlaminar que no puede conseguirse cuando las partículas termoplásticas de alto punto de fusión o bajo punto de fusión se usan individualmente.

La presente invención abarca también los procedimientos para la fabricación de prepeg y los procedimientos para moldear el prepeg en una amplia variedad de piezas de material compuesto. La invención abarca también las piezas de material compuesto fabricadas usando el prepeg mejorado.

Se ha encontrado que el uso de una mezcla de partículas termoplásticas de alto punto de fusión y bajo punto de fusión según la presente invención resulta en la formación de un prepeg que puede ser moldeado para formar piezas de materiales compuestos que han mejorado la tolerancia a daños y la resistencia interlaminar en comparación con los sistemas convencionales.

Además, se ha encontrado, sorprendentemente, que los beneficios de la tolerancia a daños y la resistencia interlaminar mejoradas pueden conseguirse sin afectar sustancialmente a las otras propiedades físicas deseables del prepeg (por ejemplo, pegajosidad y tiempo de vida a temperatura ambiente) o el material compuesto curado resultante (por ejemplo, unión matriz-fibra, resistencia, disipación de tensión, resistencia a compresión y similares).

Lo descrito anteriormente y muchas otras características y ventajas concomitantes de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la descripción detallada siguiente.

Descripción detallada de la invención

Los materiales compuestos pre-impregnados (prepeg) de la presente invención pueden usarse como un reemplazo para un prepeg existente que está siendo usado para formar piezas de materiales compuestos en la industria aeroespacial y en cualquier otra aplicación donde se requiera alta resistencia estructural y tolerancia a daños. La invención implica la sustitución de las formulaciones de resina de la presente invención en lugar de las resinas existentes que se usan para fabricar prepregs. En consecuencia, las formulaciones de resina de la presente invención son adecuadas para su uso en cualquiera de los procedimientos de fabricación y curado de prepregs convencionales.

Los materiales compuestos pre-impregnados de la presente invención se componen de fibras de refuerzo y una matriz no curada. Las fibras de refuerzo pueden ser cualquiera de las configuraciones de fibras convencionales que se usan en la industria de prepregs. Sin embargo, la matriz es una desviación de la práctica convencional de la industria de prepregs. La matriz incluye un componente de resina convencional que se compone de resina epoxi difuncional en combinación con al menos una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos. La matriz incluye además un componente de partículas termoplásticas, un agente de endurecimiento termoplástico y un agente de curado. Tal como se describirá detalladamente más adelante, una característica de la presente invención es que el componente de partículas termoplásticas incluye tanto partículas termoplásticas de alto punto de fusión, que tienen puntos de fusión superior a la temperatura de curado, como partículas termoplásticas de bajo punto de fusión, que tienen puntos de fusión iguales o inferiores a la temperatura de curado.

Se ha descubierto que el uso de una mezcla de partículas termoplásticas de alto punto de fusión y bajo punto de fusión imparte mayor tolerancia a daños (CAI) y resistencia interlaminar al material compuesto. Esto da lugar a un aumento de

la resistencia a la compresión después de un impacto (CAI) y a la resistencia interlaminar (Glc y G2c). Las resinas de matriz de la presente invención imparten también una resistencia a la tracción muy alta (por ejemplo, resistencia a la tracción con un orificio abierto, OHT) al material compuesto.

5 La resina epoxi difuncional usada para formar el componente de resina de la matriz puede ser cualquier resina epoxi difuncional adecuada. Se entenderá que esto incluye cualquier resina epoxi adecuada que tenga dos grupos epoxi funcionales. La resina epoxi difuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica o heterocíclica. El componente de resina debería representar del 40 al 65 por ciento en peso de la matriz.

10 Las resinas epoxi difuncionales, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: diglicidil éter de bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, Epikote, Epon, resinas epoxi aromáticas, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquiera de sus combinaciones. Preferentemente, la resina epoxi difuncional se selecciona de entre diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil-dihidroxi naftaleno o cualquier combinación de los mismos. El más preferente es el diglicidil éter del bisfenol F. El diglicidil éter de Bisfenol F está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Brewster, NY) bajo los nombres comerciales Araldite GY281 y GY285. Una resina epoxi difuncional puede ser usada individualmente o en cualquier combinación adecuada con otras resinas epoxi difuncionales.

15 La resina epoxi difuncional está presente en el intervalo entre el 10% en peso y el 40% en peso de la resina de matriz. Preferentemente, la resina epoxi difuncional está presente en el intervalo entre el 15% en peso y el 25% en peso. Más preferentemente, la resina epoxi difuncional está presente en el intervalo entre el 15% en peso y el 20% en peso.

20 El segundo componente de la matriz es una o más resinas epoxi con una funcionalidad superior a dos, en el que la resina epoxi multifuncional es una combinación de epoxies trifuncionales y tetrafuncionales. Es preferente que al menos uno de los epoxies multifuncionales tenga al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su cadena principal. Las resinas epoxi multifuncionales preferentes son aquellas que son trifuncionales o tetrafuncionales. Las resinas epoxi multifuncionales pueden ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas o heterocíclicas.

25 Las resinas epoxi multifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: epoxi novolacas fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles dialifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidines y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

30 Se entenderá que una resina epoxi trifuncional tiene los tres grupos epoxi sustituidos bien directamente o bien indirectamente, en una orientación para o meta, en el anillo fenilo en la cadena principal del compuesto. Tal como se ha indicado anteriormente, la orientación meta es preferente. Se entenderá que una resina epoxi tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxi sustituidos bien directamente o bien indirectamente, en una orientación meta o para, del anillo fenilo en la cadena principal del compuesto.

35 También se prevé que el anillo fenilo pueda estar sustituido adicionalmente con otros grupos sustituyentes no epoxi adecuados. Los grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alqueno, alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, halo, nitro o radicales ciano. Los grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo fenilo en las posiciones para u orto, o pueden estar unidos en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi. Las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente en Mitsubishi Gas Chemical Company (Chiyoda-Ku, Tokyo, Japón) bajo el nombre Tetrad-X), y Erisys GA-240 (en CVC Chemicals, Morrestown, New Jersey). Las resinas epoxi trifuncionales, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: epoxi novolacas fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas y glicidil éteres aromáticos, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

40 Una resina epoxi trifuncional preferente es triglicidil meta-aminofenol. Triglicidil meta-aminofenol está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) bajo el nombre comercial Araldite MY0600, y en Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) bajo el nombre comercial ELM-120.

50 Los ejemplos adicionales 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 (Monthey, Suiza), o ELM 434 en Sumitomo), triglicidil éter de para aminofenol (disponible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 en Huntsman Advanced Materials), resinas epoxi basadas en dicitlopentadieno, tales como Tactix 556 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials), tris-(hidroxil fenil), y resina epoxi basada en metano, tal como Tactix 742 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN 438 (en Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (en Dow Chemicals),

Araldite ECN 1273 (en Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (en Huntsman Advanced Materials).

Preferentemente, la mezcla se proporciona con entre el 20 y el 30% en peso de resinas epoxi trifuncionales y con entre el 5 y el 15% en peso de epoxi tetrafuncional.

5 La matriz de prepreg según la presente invención incluye también un componente de partículas termoplásticas que se compone de partículas termoplásticas que tienen un punto de fusión superior a la temperatura de curado deseada y partículas termoplásticas que tienen un punto de fusión igual o inferior a la temperatura de curado deseada. Las temperaturas de curado para las resinas epoxi según la presente invención son típicamente de entre 140°C y 200°C. Las temperaturas de curado preferentes están en el intervalo de 160°C a 190°C, siendo particularmente preferentes las temperaturas de curado de entre aproximadamente 175°C y 185°C. Las partículas que tienen un alto punto de fusión (es decir, superior a la temperatura de curado) se denominan, en la presente memoria, partículas termoplásticas de "alto punto de fusión". Las partículas que tienen un bajo punto de fusión (es decir, igual o inferior a la temperatura de curado) se denominan, en la presente memoria, partículas termoplásticas "de bajo punto de fusión". Es preferente que las partículas de alto punto de fusión tengan un punto de fusión que sea al menos 10°C superior a la temperatura de curado. Es preferente que las partículas de bajo punto de fusión tengan un punto de fusión que sea inferior la temperatura de curado y, más preferentemente, al menos 10°C inferior a la temperatura de curado.

20 El componente termoplástico debería incluir del 20 al 80% en peso de partículas termoplásticas de alto punto de fusión y del 20 al 80% en peso de partículas termoplásticas de bajo punto de fusión. Preferentemente, el componente termoplástico incluirá del 40 al 60% en peso de partículas termoplásticas de alto punto de fusión y del 40 al 60% en peso de partículas termoplásticas de bajo punto de fusión. Más preferentemente, las partículas termoplásticas de alto y bajo punto de fusión están presentes en cantidades iguales.

25 Las partículas termoplásticas son polímeros, que pueden estar en forma de homopolímeros, copolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o terpolímeros. Las partículas termoplásticas pueden ser resinas termoplásticas que tienen enlaces simples o múltiples seleccionados de entre enlaces carbono-carbono, enlaces carbono-oxígeno, enlaces carbono-nitrógeno, enlaces silicio-oxígeno y enlaces carbono-azufre. Una o más unidades de repetición pueden estar presentes en el polímero que incorpora las fracciones siguientes a la estructura principal del polímero o a las cadenas laterales que cuelgan de la cadena principal del polímero principal: fracciones amida, fracciones imida, fracciones éster, fracciones éter, fracciones carbonato, fracciones uretano, fracciones tioéter, fracciones sulfona y fracciones carbonilo. Las partículas termoplásticas pueden tener también una estructura parcialmente reticulada. Las partículas pueden ser cristalinas o amorfas o parcialmente cristalinas.

30 Los ejemplos adecuados de partículas termoplásticas incluyen, a modo de ejemplo, poliamidas, policarbonatos, poliacetato, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, poliariolatos, poliéteres, poliésteres, poliimidas, poliamidoimidas, imidas de poliéter, polisulfonas, poliuretanos, poliéter sulfonas y poliéter cetonas. Las poliamidas son el tipo preferente de partículas termoplásticas. Sin embargo, pueden usarse otras partículas siempre que puedan proporcionarse tanto en una forma de alto punto de fusión como en una forma de bajo punto de fusión.

35 Las partículas de poliamida pueden estar realizadas en 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 los mismos. Las partículas termoplásticas preferentes son partículas de poliamida que tienen un punto de fusión de entre aproximadamente 140°C y 240°C. Las partículas deberían tener un tamaño de partícula inferior a 100 micrómetros. Es preferente que el tamaño de las partículas esté comprendido entre 5 y 60 micrómetros y, más preferentemente, entre 10 y 30 micrómetros. Es preferente que el tamaño medio de partícula sea de aproximadamente 20 micrómetros. Las partículas deberían ser sustancialmente esféricas. Las partículas pueden ser fabricadas mediante polimerización aniónica según la solicitud PCT WO2006/051222, mediante coextrusión, polimerización por precipitación, polimerización en emulsión o mediante molido criogénico. Es preferente que las partículas se fabriquen mediante polimerización directa en lugar de mediante trituración o precipitación. Las partículas de poliamida adecuadas que pueden usarse como partículas de punto de fusión alto o punto de fusión bajo según la presente invención están disponibles comercialmente en Arkema de Francia, bajo el nombre comercial Orgasol.

50 El componente de partículas termoplásticas está presente en el intervalo entre el 6% en peso y el 20% en peso de la matriz. Preferentemente, habrá del 3 al 10% en peso de partículas termoplásticas de alto punto de fusión y del 3 al 10% en peso de partículas termoplásticas de bajo punto de fusión. Más preferente, es un componente termoplástico que está compuesto de cantidades iguales de partículas de alto punto de fusión y de bajo punto de fusión y que constituye del 9 al 14% en peso de la matriz. La cantidad de partículas de bajo punto de fusión en el componente de partículas termoplásticas puede variar desde el 10 al 90 por ciento en peso, variando las partículas de alto punto de fusión correspondientemente del 90 al 10 por ciento en peso, del componente de partículas termoplásticas. Un intervalo más preferente es entre el 25 y el 75 por ciento en peso de partículas de bajo punto de fusión con una variación correspondiente en las partículas de alto punto de fusión entre el 75 y el 25 por ciento en peso.

Las partículas de poliamida vienen en una diversidad de grados que tienen diferentes temperaturas de fusión, dependiendo de la poliamida particular, el grado de copolimerización y el grado de cristalinidad. Típicamente, las partículas que contienen principalmente poliamida 6 (PA6) tienen puntos de fusión superiores a 190°C, lo que está muy por encima de las temperaturas de curado típicas de los prepregs de epoxi. Por consiguiente, se produce poca o ninguna disolución de las partículas PA6 durante el curado. Orgasol 1002 D NAT1 (100% de partículas PA6 que tienen un grado de cristalinidad igual al 51%, una temperatura de transición vítrea (Tg) de 26°C, una densidad de 1,15 g/cm³ (ISO 1183), un peso molecular de 60.200 (g/mol)_n, una viscosidad en solución de 0,93 con un punto de fusión de 217°C y un tamaño medio de partícula de 20 micrómetros) es un ejemplo de partículas de poliamida de alto punto de fusión. Otro ejemplo de partículas de poliamida de alto punto de fusión es Orgasol 3202 D Nat 1 que contiene partículas de copolímero PA6/PA12 (80% de PA6 y 20% de PA12) que tienen un grado de cristalinidad igual al 43%, una Tg de 29°C, una densidad de 1,09 g/cm³ (ISO 1183), un peso molecular de 60.800 (g/mol)_n y una viscosidad en solución de 1,01. Las partículas de copolímero de poliamida en Orgasol 3202 D Nat 1 tienen un tamaño medio de partícula de 20 micrómetros y un punto de fusión de 194°C. Si se desea, la cantidad de PA12 en el copolímero puede ser aumentada por encima del 20%, siempre que el punto de fusión de las partículas no caiga por debajo de la temperatura de curado de la matriz y, preferentemente, sea de al menos 10°C superior a la temperatura de curado.

Las partículas de poliamida 12 (PA12) y copolímeros de PA6 y PA12 que tienen menos de aproximadamente el 70% de PA6 tienen temperaturas de fusión que son inferiores a las temperaturas típicas de curado para prepregs epoxi. Estos tipos de partículas de bajo punto de fusión se funden sustancialmente a las temperaturas de curado y se forman de nuevo en partículas conforme se enfría el material compuesto curado. Las partículas de poliamida de bajo punto de fusión preferentes son copolímeros de PA6 y PA12. Por ejemplo Orgasol 3502 D Nat 1 es un copolímero de 50% de PA12 y 50% de PA 6 (grado de cristalinidad - 26%, Tg - 26°C, densidad - 1,07 g/cm³ (ISO 1183), peso molecular - 68.200 (g/mol)_n, viscosidad en solución de 1,00) que tiene un punto de fusión de 142°C con tamaños de partícula promedio de aproximadamente 20 micrómetros. Otros ejemplos de partículas de poliamida de bajo punto de fusión adecuadas incluyen: 1) Orgasol 3803 DNAT1, que es un copolímero con 80% de PA12 y 20% de PA6 (peso molecular - aproximadamente 54.000 (g/ml)_n, viscosidad en solución 1,0, que tiene un punto de fusión de 160°C siendo el tamaño de partícula medio de 17 a 24 micrómetros, donde menos del 5% de las partículas tienen un diámetro menor de 10 micrómetros y menos del 10% de las partículas tienen un diámetro mayor de 30 micrómetros, y 2) Orgasol CG199 de grado desarrollo, que es el mismo que Orgasol 3803 DNAT1, excepto que el peso molecular del copolímero es menor y la viscosidad en solución es de 0,71. El porcentaje de PA12 y PA6 en las partículas de copolímero de poliamida de bajo punto de fusión puede variar por encima y por debajo de los porcentajes indicados para Orgasol 3502 D Nat 1 y Orgasol 3803 D Nat 1 siempre que el punto de fusión de las partículas se mantenga igual o inferior a la temperatura de curado para la matriz y, preferentemente, al menos 10°C inferior a la temperatura de curado. Algunas partículas de poliamida pueden funcionar o bien como partículas de bajo punto de fusión o bien como partículas de alto punto de fusión, dependiendo de la temperatura de curado seleccionada para el prepeg. Por ejemplo, las partículas Orgasol 3803 D Nat 1 son consideradas como partículas de alto punto de fusión cuando la temperatura de curado seleccionada es inferior a 160°C. Sin embargo, si la temperatura de curado seleccionada es igual o superior a 160°C, las partículas Orgasol 3803 D Nat 1 se consideran partículas de bajo punto de fusión.

La matriz de resina prepeg incluye al menos un agente de curado. Los agentes de curado adecuados son aquellos que facilitan el curado de los compuestos con funcionalidad epoxi de la invención y, particularmente, facilitan la polimerización por apertura de anillo de dichos compuestos epoxi. En una realización particularmente preferente, dichos agentes de curado incluyen aquellos compuestos que se polimerizan con el compuesto o compuestos epoxi-funcionales, en la polimerización por apertura de anillo de los mismos. Pueden usarse dos o más de dichos agentes de curado, en combinación.

Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido náxico (NA), anhídrido metilnáxico (MNA - disponible en Aldrich), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, NJ), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA - disponible a partir en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometilen tetrahidroftálico (anhídrido clorentico - disponible en Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, Ill.), anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA - disponible en Aldrich), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebáico y polianhídrido poliazelaico.

Otros agentes de curado adecuados son las aminas, incluyendo aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diamino-difenilmetano, 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).

Además, los agentes de curado adecuados pueden incluir polioles, tales como etilenglicol (EG - disponible en Aldrich), poli(propilenglicol), y poli(vinil alcohol), 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-butilfenolformaldehído que tiene un

5 peso molecular medio de aproximadamente 600-700, y la resina p-n-octilfenol-formaldehído, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.200-1.400, que están disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, en Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, NY). Además, como las resinas de fenol-formaldehído, una combinación de guanamina CTU, y resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular de 398, que está disponible comercialmente como CG-125 en Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, NJ), es también adecuada.

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

15 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.

Todavía otros agentes de curado adecuados incluyen 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaspiro[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 en mercapto, que está disponible comercialmente como LP540, en Morton International, Inc., Chicago, Ill.

20 El agente de curado o agentes de curado se seleccionan de manera que proporcionen el curado del componente de resina del material compuesto cuando se combinan con el mismo en condiciones de temperatura adecuadas. La cantidad de agente de curado requerida para proporcionar el curado adecuado del componente de resina variará dependiendo de una serie de factores, incluyendo el tipo de resina que está siendo curada, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. Típicamente, los agentes de curado incluyen cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazolas e hidrazinas. La cantidad particular de agente de curado requerida para cada situación particular puede determinarse por experimentación rutinaria bien establecida.

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

35 4,4'-DDS es un agente de curado preferente. Preferentemente, se usa como el único agente de curado en cantidades en el intervalo del 15% en peso al 25% en peso. El uso de cantidades sustanciales de 3,3'-DDS como el agente curado no es preferente. Se espera que el 3,3'-DDS, más reactivo, proporcionará una mayor resistencia en las resinas curadas netas, pero que los preregs resultantes tendrán propiedades de pegajosidad que no son tan buenas como las que usan el 4,4'-DDS, menos reactivo. En consecuencia, para conseguir el equilibrio óptimo de tiempo de vida a temperatura ambiente de prepreg, pegajosidad y resistencia mecánica de la pieza de material compuesto curado, es preferente que se usen agentes de curado menos reactivos, tales como 4,4'-DDS y similares, a una estequiometría de amina a epoxi de aproximadamente el 70 al 80 por ciento.

45 Preferentemente, la matriz de la presente invención incluye también un agente de endurecimiento termoplástico. Puede usarse cualquier polímero termoplástico adecuado como el agente de endurecimiento. Típicamente, el polímero termoplástico se añade a la mezcla de resina como partículas que se disuelven en la mezcla de resina por calentamiento antes de la adición del agente de curado. Una vez que el agente termoplástico se disuelve sustancialmente en el precursor de resina de la matriz caliente (es decir, la mezcla de resinas epoxi), el precursor se enfría y se añaden los ingredientes restantes (agente de curado y partículas termoplásticas insolubles).

50 Los agentes endurecedores termoplásticos/partículas ejemplares incluyen cualquiera de los siguientes agentes termoplásticos, bien solos o bien en combinación: poliamidas, copoliamidas, poliimididas, aramidas, policetonas, polietertercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polietersulfonas, polímeros de hidrocarburos de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, PTFE, elastómeros y elastómeros segmentados.

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

resina de matriz. Un agente de endurecimiento adecuado, a modo de ejemplo, son partículas de PSA comercializadas bajo el nombre comercial Sumikaexcel 5003P, que están disponibles comercialmente en Sumitomo Chemicals. Alternativas a 5003P son Solvay polietersulfona 105RP, o los grados no-terminados en hidroxilo, tales como Solvay 1054P.

5 La resina de matriz puede incluir también ingredientes adicionales, tales como agentes de mejora o de modificación del rendimiento y polímeros termoplásticos adicionales, siempre que no afecten negativamente a la adherencia y al tiempo a temperatura ambiente del prepreg o la resistencia y la tolerancia a daños de la pieza de material compuesto curado. Los agentes de mejora o de modificación del rendimiento, por ejemplo, pueden seleccionarse de entre flexibilizantes, agentes/partículas endurecedoras, aceleradores, cauchos con morfología núcleo envoltura, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/tintes, absorbentes de UV, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad. Los polímeros termoplásticos adicionales adecuados para su uso como agentes endurecedores adicionales incluyen cualquiera de los siguientes, independientemente o en combinación: poliéter sulfona (PES), poliéter etersulfona (PEES), polifenil sulfona, polisulfona, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliurea, poliariléter, poliarilsulfuros, policarbonatos, óxido de polifenileno (PPO) y PPO modificado.

Los aceleradores adecuados son cualquiera de los compuestos urona que se han usado normalmente. Los ejemplos específicos de aceleradores, que pueden ser usados independientemente o en combinación, incluyen N,N-dimetil, N'-3,4-diclorofenil urea (Diuron), N'-3-clorofenil urea (Monuron) y, preferentemente, N,N-(4-metil-m-fenileno bis [N',N'-dimetilurea] (por ejemplo, Dyhard UR500 disponible en Degussa).

20 Las cargas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes, independientemente o en combinación: sílices, alúminas, titanía, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio.

Las partículas conductoras adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen cualquiera de las siguientes, solas o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, grados conductores de carbono, fullereno esférico, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. Pueden usarse también cargas revestidas de metal, por ejemplo, partículas de carbono revestidas con níquel y partículas de cobre revestidas con plata.

Si se desea, la resina de la matriz puede incluir una resina polimérica termoendurecible no epoxi. Una vez curada, una resina termoendurecible no es adecuada para la fusión y el re-moldeo. Los materiales de resina termoendurecible adecuados para la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triacina-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas de éster de vinilo, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de éster cianato, polímeros epoxi o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, la resina termoendurecible se selecciona de entre resinas epoxi, resinas de éster cianato, bismaleimida, éster de vinilo, benzoxazina y resinas fenólicas. Si se desea, la matriz puede incluir resinas adicionales adecuadas que contienen grupos fenólicos, tales como resinas basadas en resorcinol, y resinas formadas mediante polimerización catiónica, tales como copolímeros de DCPD - fenol. Otras resinas adecuadas adicionales son resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

La matriz de resina se fabrica según el procesamiento de matriz de prepreg estándar. En general, las diversas resinas epoxi se mezclan entre sí a temperatura ambiente para formar una mezcla de resinas a la que se añade el agente de endurecimiento termoplástico. A continuación, esta mezcla se calienta a una temperatura superior al punto de fusión del agente de endurecimiento termoplástico durante un tiempo suficiente para fundir sustancialmente el agente de endurecimiento. A continuación, la mezcla se enfría a temperatura ambiente o a una temperatura inferior y el resto de los ingredientes (partículas termoplásticas insolubles, agente de curado y otros aditivos, si los hay) se mezclan en la resina para formar la resina de matriz final que se impregna en el refuerzo de fibras.

La resina de matriz se aplica al refuerzo fibroso según cualquiera de las técnicas de fabricación de prepreg conocidas. El refuerzo fibroso puede ser impregnado total o parcialmente con la resina de matriz. En una realización alternativa, la resina de matriz puede ser aplicada al refuerzo fibroso de fibra como una capa separada, que es proximal a, y está en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. Típicamente, el prepreg está revestido en ambos lados con una película protectora y se enrolla para su almacenamiento y transporte a temperaturas que se mantienen normalmente muy por debajo de la temperatura ambiente para evitar un curado prematuro. Si se desea, puede usarse cualquiera de los otros procedimientos de fabricación de prepreg y sistemas de almacenamiento/envío.

El refuerzo fibroso del prepreg puede seleccionarse de entre sistemas de fibras híbridas o mixtas que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de las mismas. Preferentemente, el refuerzo fibroso puede seleccionarse de entre cualquier material adecuado, tal como fibras de fibra de vidrio, de carbono o aramida (poliamida aromática). Preferentemente, el refuerzo fibroso son fibras de carbono.

55 El refuerzo fibroso puede comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas,

o fibras continuas. Se prevé que el uso de fibras agrietadas o selectivamente discontinuas puede facilitar la estratificación del material compuesto antes de ser curado por completo, y mejora su capacidad para ser conformado. El refuerzo fibroso puede tener forma de estructura textil tejida, no rizada, no tejida, unidireccional o multi-axial, tal como un prepreg troceado cuasi-isotrópico. La forma tejida puede seleccionarse de entre un estilo liso, satén o sarga. Las formas no rizadas y multi-axiales pueden tener un número de capas y orientaciones de las fibras. Dichos estilos y formas son bien conocidos en el campo de refuerzo de materiales compuestos, y están disponibles comercialmente en un número de compañías, incluyendo Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

El prepreg puede estar en forma de cintas continuas, estopas impregnadas, bandas o longitudes troceadas (las operaciones de troceado y ranurado pueden llevarse a cabo en cualquier momento después de la impregnación). El prepreg puede ser un adhesivo o película superficial y puede tener, además, portadores incorporados en diversas formas tanto tejida, de punto, como no tejida. El prepreg puede ser impregnado completamente o sólo parcialmente, por ejemplo, para facilitar la eliminación de aire durante el curado.

Una matriz de resina preferente ejemplar incluye del 15% en peso al 20% en peso de diglicidil éter de bisfenol F; del 20% en peso al 30% en peso de triglicidil-m-aminofenol (resina epoxi trifuncional); del 5 al 15% en peso de para-glicidil amina tetrafuncional; del 15% en peso al 25% en peso de diaminodifenilsulfona (principalmente 4,4-DDS como un agente de curado); del 3% en peso al 10% en peso de partículas de poliamida de alto punto de fusión (Orgasol 1002D Nat. 1); del 3% en peso al 10% en peso de partículas de poliamida de bajo punto de fusión (Orgasol 3803D Nat. 1) y del 10% en peso al 20% en peso de poli (sulfona éter) como un agente de endurecimiento.

El prepreg puede ser moldeado usando cualquiera de las técnicas estándar usadas para formar piezas de material compuesto. Típicamente, una o más capas de prepreg son colocadas en un molde adecuado y se curan para formar la pieza de material compuesto final. El prepreg de la invención puede ser curado completa o parcialmente usando cualquier temperatura, presión, tiempo y condiciones adecuados conocidos en la técnica. Típicamente, el prepreg se cura en autoclave a temperaturas de entre 160°C y 190°C. Más preferentemente, el material compuesto puede ser curado usando un procedimiento seleccionado de entre radiación UV-visible, radiación de microondas, haz de electrones, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

Las piezas de material compuesto realizadas en el prepreg mejorado de la presente invención tienen su aplicación en la fabricación de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselajes, mamparos y similares), pero también serán útiles en muchas otras aplicaciones de materiales compuestos de alto rendimiento, incluyendo aplicaciones de automoción, de ferrocarril y marinas, donde se necesita resistencia a la tracción, resistencia a la compresión, resistencia a la fractura interlaminar y resistencia a daños por impacto.

Con el fin de que la presente invención pueda ser comprendida más fácilmente, ahora se hará referencia a la información de antecedentes siguiente y a los ejemplos de la invención.

Ejemplo 1

Una formulación de resina ejemplar preferente según la presente invención se expone en la Tabla 1. Se preparó una matriz de resina mezclando los ingredientes epoxi a temperatura ambiente con la polietersulfona para formar una mezcla de resina que se calentó a 130°C durante 60 minutos para disolver completamente la polietersulfona. La mezcla se enfrió a 80°C y se añadieron el resto de los ingredientes y se mezcló a fondo.

Tabla 1

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
17,30	Diglicidil éter de bisfenol-F (GY285)
26,15	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0600)
10,46	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
20,90	Diamina curativa aromática (4,4-DDS)
15,69	Endurecedor (Sumikaexcel 5003P poliéter sulfona)
4,75	Partículas de poliamida de alto punto de fusión (Orgasol 1002 D Nat 1)
4,75	Partículas de poliamida de bajo punto de fusión (Orgasol 3803 D Nat 1)

El prepreg ejemplar se preparó impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con la formulación

ES 2 401 530 T3

- de resina de la Tabla 1. Las fibras de carbono unidireccionales se usaron para fabricar un prepreg en el que la resina de matriz correspondía al 35 por ciento en peso del peso total del prepreg no curado y el peso superficial de fibra era de 190 gramos por metro cuadrado (g/m^2). Se preparó una diversidad de estratificaciones de prepreg usando procedimientos estándar de fabricación de prepreg. Los prepreg se curaron en autoclave a 180°C durante aproximadamente 2 horas. A continuación, los prepregs curados se sometieron a ensayos estándar para determinar su resistencia a la tracción, tolerancia a daños, resistencia a fractura interlaminar, tal como se describe a continuación.
- El módulo de cizallamiento en el plano (IPM) se determinó a temperatura ambiente usando un laminado de 4 capas con la configuración (45, -45, -45, 45). El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 0,75 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y se ensayaron según Boeing BMS 8-276 y los procedimientos Boeing indicados. Los resultados indicados no están normalizados.
- La compresión después de impacto (CAI) después de un impacto de 30,51 J (270 in-lb) se determinó usando un laminado cuasi-isotrópico de 24 capas. El laminado se curó a 180°C durante 2 horas en el autoclave. El espesor del laminado final era de aproximadamente 4,5 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se mecanizaron, impactaron y ensayaron según el procedimiento de ensayo BSS7260 Boeing por BMS 8-276. Los valores están normalizados a un espesor de laminado curado nominal de 0,46 cm (0,18 pulgadas).
- La compresión con orificio abierto (OHC) se determinó a temperatura ambiente usando un laminado cuasi-isotrópico de 16 capas. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 3 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se mecanizaron y se ensayaron según el procedimiento de ensayo Boeing BMS BSS 7260 por BMS 8-276. Los valores están normalizados a un espesor de laminado curado nominal de 0,30 cm (0,12 pulgadas).
- La tensión con orificio abierto (OHT) se determinó a temperatura ambiente usando un laminado cuasi-isotrópico de 16 capas. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 1,5 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se mecanizaron y se ensayaron según el procedimiento de ensayo Boeing BSS 7260 por BMS 8-276. Los valores están normalizados a un espesor de laminado curado nominal de 0,15 cm (0,06 pulgadas).
- G1c y G2c son ensayos estándar que proporcionan una medida de la resistencia a la fractura interlaminar del laminado curado. G1c y G2c se determinaron tal como se indica a continuación. Un laminado unidireccional de 20 capas se curó con una película de polímero de fluoroetileno (FEP) de 3 pulgadas insertada a lo largo de un borde, en el plano medio de la estratificación, perpendicular a la dirección de la fibra para actuar como un iniciador de grieta. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 3,8 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Tanto G1c y G2c se mecanizaron a partir del mismo laminado curado. G1c se ensayó según el procedimiento de ensayo Boeing BSS7273 y G2c se ensayó según BMS 8-276. Los valores de G1c y G2c no se normalizaron.
- El prepreg curado tenía un IPM de aproximadamente 4,83 GPa (0,7 msi). La OHT era de 497,75 MPa (72,2 ksi) siendo la OHC y CAI 310,24 MPa (45,0 ksi) y 384,00 MPa (55,7 ksi), respectivamente. G1c era de 420 J/m^2 (2,4 in-lb/in²) y G2c era de $2.257,5 \text{ J/m}^2$ (12,9 in-lb/in²).
- Se preparó, curó y ensayó un segundo prepreg ejemplar de la misma manera que se ha expuesto anteriormente, excepto que las cantidades de Orgasol 1002 y 3803 se cambiaron de manera que había un 75% en peso de Orgasol 1002 en el componente de partículas termoplásticas y un 25% en peso de Orgasol 3803. Este prepreg ejemplar tenía una OHC de 299,89 MPa (43,5 ksi) y una CAI de 367,45 MPa (53,3 ksi). El G1c era de 385 J/m^2 (2,2 in-lb/in²) y el G2c era de 2.030 J/m^2 (11,6 in-lb/in²).
- Se prepararon y ensayaron prepregs comparativos (1C1 y 1C2) de la misma manera que el prepreg ejemplar preferente descrito anteriormente. 1C1 y 1C2 eran idénticos al prepreg ejemplar, excepto que se usaron 13,5 (1C1) y 9,5 (1C2) por ciento en peso de partículas de poliamida 6 Orgasol 1002 DNAT1 de alto punto de fusión en lugar de una mezcla de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión. El prepreg curado resultante para 1C1 tenía un módulo IPS de aproximadamente 4,83 GPa (0,70 msi). La OHT era de 515,67 MPa (74,8 ksi) siendo la OHC y la CAI de 306,09 MPa (44,4 ksi) y 326,78 MPa (47,4 ksi), respectivamente. El G1c era de $367,5 \text{ J/m}^2$ (2,1 in-lb/in²) y G2c era de $1.172,5 \text{ J/m}^2$ (6,7 in-lb/in²). Para 1C2, la OHC era de 304,71 MPa (44,2 ksi) y la CAI era de 364,00 MPa (52,8 ksi). El G1c era de $332,5 \text{ J/m}^2$ (1,9 in-lb/in²) y el G2c era de $1.907,5 \text{ J/m}^2$ (10,9 in-lb/in²).
- El ejemplo anterior demuestra que se produce un aumento sustancial inesperado en la tolerancia a daños y resistencia a la fractura interlaminar cuando se usa una mezcla de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión en lugar de partículas de poliamida de alto punto de fusión. Además, este aumento tanto en la resistencia a la fractura interlaminar como en la tolerancia a daños se consiguió sin afectar negativamente al tiempo de vida a temperatura ambiente y a la pegajosidad del prepreg o las otras propiedades físicas/químicas de la pieza curada.

Ejemplo 2 (Referencia)

5 Se prepararon y se curaron prepregs ejemplares adicionales (2a-2c) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Estos prepregs usaron diferentes formulaciones de resina epoxi en las que las mezclas de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión se variaron en el tipo y/o la cantidad. Los prepregs se prepararon usando una fibra de carbono diferente. Los prepregs contenían el 35% en peso de resina y tenían un peso superficial de fibra de 268 g/m². Las formulaciones usadas para estos prepregs ejemplares se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente (% en peso)	2a	2b	2c
GY281	24,8	24,8	26,19
MY0600	28,03	28,03	29,6
PES 5003P	15,0	15,0	15,0
4,4-DDS	18,66	18,66	19,7
Orgasol 1002 DNAT1	6,75	6,75	4,75
Orgasol 3502 DNAT1		6,75	4,75
Orgasol 3803 DNAT1	6,75		

10 Los prepregs curados se ensayaron según los procedimientos de Airbus AITM. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

	2a	2b	2c
IPS (MPa)	102,72	115,82	117,20
IPM (GPa)	5,03	5,03	5,03
OHT (MPa)	721,11	830,73	--
OHC (MPa)	375,03	415,02	399,16
CAI (MPa)	326,09	339,87	332,98

Las propiedades mecánicas de las composiciones de la Tabla 2, que se especifican en la Tabla 3, se determinan como se indica a continuación:

15 La resistencia al cizallamiento en el plano (IPS) y el módulo (IPM) se determinaron a temperatura ambiente usando un laminado de 8 capas con una configuración (45, -45, 45, -45). El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 2 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y ensayaron según el procedimiento de ensayo Airbus AITM 1.0002. Los resultados citados no están normalizados.

20 La compresión después de impacto (CAI) después de un impacto de 30,51 J (270 in-lb) se determinó usando un laminado cuasi-isotrópico de 16 capas. El laminado se curó a 180°C durante 2 horas en autoclave. El espesor del laminado final era de aproximadamente 4 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y ensayaron según el procedimiento de ensayo de Airbus AITM 1.0010 número 2, Junio de 1994. Los resultados se normalizaron al 60% de la fracción de volumen en base al espesor de capa curada nominal según el procedimiento B de la norma EN 3784.

25 La compresión con orificio abierto (OHC) se determinó a temperatura ambiente usando un laminado de 20 capas con una estratificación 40/40/20. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 5 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y se ensayaron según el procedimiento de ensayo de Airbus AITM 1.0008. Los resultados son valores normalizados al 60% de la fracción en

ES 2 401 530 T3

volumen en base al espesor de capa curada nominal realizando el cálculo según el procedimiento B de la norma EN 3784.

5 La tensión con orificio abierto (OHT) se determinó a temperatura ambiente usando un 20-capa con una estratificación 40/40/20. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en autoclave y proporcionó un espesor nominal de 5 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se cortaron y se ensayaron según el procedimiento de ensayo de Airbus AITM 1.0008. Los resultados son valores que se normalizaron al 60% de la fracción de volumen en base al espesor nominal de capa curado realizando el cálculo según el procedimiento B de la norma EN 3784.

10 El estándar de Airbus AIMS 05-01-002, que cita muchos de los procedimientos de ensayo de Airbus (AITM) usados para la generación de los datos de este ejemplo, es similar a BMS 8-276, que establece los procedimientos de ensayo de Boeing para materiales compuestos de estructura primaria. Sin embargo, los procedimientos de ensayo de Airbus son diferentes y utilizan diferentes estratificaciones y dimensiones de la muestra.

Los ejemplos 2C1-2C3 comparativos se prepararon de la misma manera que los prepregs ejemplares, excepto que no se usó una mezcla de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión. Las formulaciones para estos ejemplos comparativos se exponen en la Tabla 4.

15

Tabla 4

Componente (% en peso)	2C1	2C2	2C3
GY281	24,8	24,8	24,8
MY0600	28,0	28,0	28,0
PES 5003P	15,0	15,0	15,0
4,4-DDS	18,7	18,7	18,7
Orgasol 1002 DNAT1	13,5		
Orgasol 3502 DNAT1		13,5	
Orgasol CG199			13,5

Los prepregs comparativos curados se sometieron a los mismos procedimientos de ensayo que en el Ejemplo 2a-2c. Los resultados se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5

	2C1	2C2	2C3
IPS (MPa)	102,72	99,96	70,32
IPM (GPa)	5,52	5,03	4,27
OHT (MPa)	823,14	814,18	1.069,99
OHC (MPa)	401,92	394,34	392,96
CAI (MPa)	286,10-292,99	308,16	242,67

20

25 Este ejemplo demuestra que se produce un aumento inesperado de CAI cuando se usan mezclas de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión. Este aumento se consigue sin afectar negativamente a las otras propiedades del prepreg no curado y curado. Tal como se muestra en la Tabla 5, la CAI para las formulaciones no mezcladas de Oragasol 1002, 3502 y partículas CG199 (2C1-2C3) son 286,10 - 292,99 MPa (41,5 - 42,5 ksi), 308, 16 MPa (44,7 ksi) y 242,67 MPa (35,2 ksi), respectivamente. Cuando las partículas se mezclan entre sí, tal como en los Ejemplos 2a-2c, la CAI resultante salta inesperadamente a 326,09 - 339,87 MPa (47,3 - 49,3 ksi). Esta es una ventaja inesperada que no puede conseguirse cuando se usan las partículas de alto punto de fusión o bajo punto de fusión de manera individual.

Ejemplo 3 (Referencia)

Se prepararon preregs ejemplares adicional (3) y comparativos (3C1 y 3C2) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se usó el mismo tipo de fibra de carbono que para el Ejemplo 1. Sin embargo, el peso superficial de fibra del prepeg se aumentó a 268 g/m² y la para-glicidil amina tetrafuncional se eliminó de la formulación de resina. La formulación para las resinas usadas en este ejemplo se expone en la Tabla 6.

Tabla 6

3 (% en peso)	3C1 (% en peso)	3C2 (% en peso)	Ingrediente
26,19	24,80	24,8	Diglicidil éter de bisfenol-F (GY281)
29,60	28,03	28,03	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0600)
19,70	18,66	18,70	Diamina curativa aromática (4,4-DDS)
15,00	15,00	15,00	Endurecedor (Sumikaexcel 5003P poliéter sulfona)
4,75	13,00		Partículas de poliamida de alto punto de fusión (Orgasol 1002 D Nat 1)
4,75	-		Partículas de poliamida de bajo punto de fusión (Orgasol 3803 D Nat 1)
		13,5	Partículas de poliamida de alto punto de fusión (Orgasol 3202 D Nat 1)

Los preregs curados se sometieron a los mismos procedimientos de ensayo que en los Ejemplos 2a-2c. Los resultados se exponen en la Tabla 7.

Tabla 7

	3	3C1	3C2
IPS (MPa)	130,30	137,88	-
IPM (GPa)	5,10	5,72	-
OHT (MPa)	692,85	676,99	-
OHC (MPa)	370,21	363,31	364,69
CAI (MPa)	383,31	357,80	361,25

Este ejemplo demuestra que se produce un aumento inesperado de CAI cuando se usan mezclas de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión. Este aumento se consigue sin afectar negativamente a las otras propiedades del prepeg no curado y curado. Cabe señalar que la tolerancia a daños (CAI, OHT y OHC) del prepeg ejemplar (3) era mayor que la del prepeg 3C1 comparativo, aunque había un 4% en peso menos de partículas de poliamida presentes en la resina de matriz.

Ejemplo 4

Se prepararon preregs (C4) comparativos de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se usó el mismo tipo de fibra de carbono. Sin embargo, el peso superficial de fibra del prepeg se aumentó a 268 g/m² y la meta-glicidil amina trifuncional se reemplazó con una para-glicidil amina trifuncional. La formulación de resina para estos preregs comparativos se expone en la Tabla 8.

Tabla 8

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
22,10	Diglicidil éter de bisfenol-F (GY285)
10,10	Para-glicidil amina trifuncional (MY0510)
21,10	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
19,20	Diamina curativa aromática (4,4-DDS)
14,00	Endurecedor (Sumikaexcel 5003P poliéter sulfona)
13,50	Partículas de poliamida de alto punto de fusión (Orgasol 1002 D Nat 1)
0,00	Partículas de poliamida de bajo punto de fusión (Orgasol 3803 D Nat 1)

5 ///Los preregs (C4) comparativos curados se sometieron a los mismos ensayos que en los Ejemplos 2a-2c. El prereg (C4) curado tenía un IPS de aproximadamente 104,79 MPa (15,2 ksi) y un IPM de 5,17 GPa (0,75 msi). La OHT era de 594,26 MPa (86,2 ksi) siendo la OHC y la CAI 357,11 MPa (51,8 ksi) y 313,68 MPa (45,5 ksi), respectivamente.

10 El prereg ejemplar según la presente invención se realiza cambiando los tipos y las cantidades de partículas de poliamida de alto punto de fusión y bajo punto de fusión en el componente de partículas termoplásticas de la formulación de resina C4. Las combinaciones ejemplares incluyen: 4a) 6,75% en peso de Orgasol 1002 D NAT 1 y 6,75% en peso de Orgasol 3803 D Nat. 1, 4b) 6,75% en peso Orgasol 1002 D Nat 1 y 6,75% en peso Orgasol 3502 D Nat. 1, 4c) 6,75% en peso Orgasol 3202 D Nat 1 y 6,75% en peso Orgasol 3803 D Nat. 1, y 4d) 6,75% en peso Orgasol 3202 D Nat 1 y 6,75% en peso Orgasol 3502 D Nat. 1.

15 Todos los preregs 4a-4d ejemplares anteriores, cuando se someten a los mismos ensayos que en los Ejemplos 2a-2c mostrarán los aumentos de tolerancia a daños (CAI) en comparación con los resultados anteriores expuestos en el ejemplo (C4) comparativo. Estos aumentos se consiguen sin afectar negativamente a las otras propiedades físicas y químicas del prereg no curado y curado.

20 Otro prereg ejemplar puede ser fabricado variando las cantidades relativas de las partículas de poliamida establecidas en 4a-4b y variando la cantidad total de partículas de poliamida en la resina siempre que se tengan en cuenta las limitaciones expuestas anteriormente en la presente descripción detallada.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto pre-impregnado para ser curado a una temperatura de curado de entre 140°C y 200°C, comprendiendo dicho material compuesto pre-impregnado:

A) fibras de refuerzo, y

5 B) una matriz que comprende:

a) un componente de resina que comprende una resina epoxi difuncional y al menos una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos, en la que la resina epoxi multifuncional es una combinación de epoxies trifuncionales y tetrafuncionales;

10 b) un componente de partículas termoplásticas que comprende partículas termoplásticas de alto punto de fusión, que tienen un punto de fusión superior a dicha temperatura de curado, y partículas termoplásticas de bajo punto de fusión, que tienen un punto de fusión igual o inferior a dicha temperatura de curado;

d) un agente de endurecimiento termoplástico; y

e) un agente de curado.

15 2. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dichas partículas termoplásticas de alto punto de fusión se seleccionan de entre el grupo que consiste en poliamida 6 y dichas partículas termoplásticas de bajo punto de fusión se seleccionan de entre el grupo que consiste en copolímeros de poliamida 6 y poliamida 12.

3. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dichas fibras de refuerzo se seleccionan del grupo que consiste en vidrio, carbono y aramida.

20 4. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dicha resina epoxi difuncional se selecciona de entre el grupo que consiste en diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil-dihidroxi naftaleno y sus combinaciones.

5. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dicho componente de resina comprende una meta-glicidil amina trifuncional y una para-glicidil amina tetrafuncional.

25 6. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que la cantidad de dichas partículas termoplásticas de alto punto de fusión en dicho componente termoplástico es aproximadamente igual a la cantidad de dichas partículas termoplásticas de bajo punto de fusión en dicho componente termoplástico.

30 7. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dicho agente de endurecimiento se selecciona de entre el grupo que consiste en poli éter sulfona, polieteretersulfona, polifenil sulfona, polisulfona, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona, poliuretano, poliurea, poliariléter, poliarilsulfuro, policarbonato y óxido de polifenileno.

8. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dicho agente de curado es una amina aromática.

9. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en el que dicha matriz comprende:

del 40 al 65 por ciento en peso de dicho componente de resina;

35 del 3 al 10 por ciento en peso de dichas partículas termoplásticas de alto punto de fusión;

del 3 al 10 por ciento en peso de dichas partículas termoplásticas de bajo punto de fusión;

del 10 al 20 por ciento en peso de dicho agente de endurecimiento termoplástico; y

del 15 al 25 por ciento en peso de dicho agente de curado.

40 10. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 9, en el que dicho componente de resina comprende una meta-glicidil amina trifuncional y una para-glicidil amina tetrafuncional.

11. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 10, en el que dicha resina epoxi difuncional es diglicidil éter de bisfenol F.

12. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 11, en el que dichas partículas termoplásticas de alto punto de fusión se seleccionan de entre el grupo que consiste en poliamida 6 y dichas partículas termoplásticas de bajo

punto de fusión se seleccionan de entre el grupo que consiste en copolímeros de poliamida 6 y poliamida 12.

13. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 12, en el que dicho agente de endurecimiento termoplástico es poliéter sulfona.

5 14. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 13, en el que dicho agente de curado es 4,4-diaminodifenilsulfona.

15. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 13, en el que la cantidad de dichas partículas termoplásticas de alto punto de fusión en dicho componente termoplástico es aproximadamente igual a la cantidad de partículas termoplásticas de bajo punto de fusión en dicho componente termoplástico.

16. Material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 14, en el que dicha matriz comprende

10 del 15 al 20 por ciento en peso de diglicidil éter de bisfenol F;

del 20 al 30 por ciento en peso de glicidil meta-amina trifuncional;

del 5 al 15 por ciento en peso de glicidil para-amina tetrafuncional;

del 3 al 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 6;

del 3 al 10 por ciento en peso de partículas de copolímero de poliamida 6/12;

15 del 10 al 20 por ciento en peso de polietersulfona; y

del 15 al 25 por ciento en peso de 4,4-diaminodifenilsulfona.

17. Una pieza de material compuesto que comprende un material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1, en la que dicha matriz ha sido curada a dicha temperatura de curado.

20 18. Un procedimiento para fabricar un material compuesto pre-impregnado para su curado a una temperatura de curado de entre 140°C y 200°C, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

A) proporcionar una fibra de refuerzo; y

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

25 a) un componente de resina que comprende una resina epoxi difuncional y al menos una resina epoxi aromática multifuncional con una funcionalidad superior a dos, en la que la resina epoxi multifuncional es una combinación de epoxies trifuncionales y tetrafuncionales;

b) un componente de partículas termoplásticas que comprende partículas termoplásticas de alto punto de fusión, que tienen un punto de fusión superior a dicha temperatura de curado, y partículas termoplásticas de bajo punto de fusión, que tienen un punto de fusión igual o inferior a dicha temperatura de curado;

d) un agente de endurecimiento termoplástico; y

30 e) un agente de curado.

19. Un procedimiento para fabricar una pieza de material compuesto que comprende la etapa de curar un material compuesto pre-impregnado según la reivindicación 1 a dicha temperatura de curado.