

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 518**

51 Int. Cl.:

C08G 59/32 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 73/14 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2009 E 09793201 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2334711**

54 Título: **Resinas epoxi y materiales compuestos con propiedades de combustión mejoradas**

30 Prioridad:

07.10.2008 US 287202

29.09.2009 US 569817

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

06.06.2014

73 Titular/es:

HEXCEL CORPORATION (100.0%)
11711 Dublin Boulevard
Dublin, California 94568, US

72 Inventor/es:

WANG, YEN-SEINE y
WU, YI-JUI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 465 518 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

Resinas epoxi y materiales compuestos con propiedades de combustión mejoradas

5 **Antecedentes de la invención**1. **Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere de forma general a materiales compuestos y a las propiedades de dichos materiales compuestos cuando arden. Más en particular, la presente invención supone la mejora de las propiedades de combustión de materiales compuestos que contienen resinas epoxi de alto rendimiento al reducir la cantidad de compuestos que contienen azufre que se emiten cuando dichas resinas arden y también al reducir el tiempo que tarda la resina epoxi en auto-extinguirse una vez que comienza a arder.

15 **2. Descripción de la técnica relacionada**

Las resinas epoxi que están reforzadas con un material fibroso, tal como fibra de vidrio o de carbono, se usan en una amplia variedad de situaciones en las que son necesarios una alta resistencia estructural y un bajo peso. Los materiales compuestos que usan una matriz de resina epoxi de alto rendimiento son particularmente populares en la industria aeroespacial en la que el peso y la resistencia estructural son consideraciones de ingeniería y diseño importantes. Las resinas epoxi de alto rendimiento por lo general incluyen uno o más materiales termoplásticos que proporcionan el "endurecimiento" de la resina epoxi. A pesar de que dichos materiales compuestos de resina epoxi de alto rendimiento son deseables debido a su relación de resistencia a peso relativamente elevada, presentan algunos problemas específicos con respecto a la inflamabilidad, las emisiones tóxicas y otras propiedades de combustión.

Las resinas epoxi de alto rendimiento del tipo usado en la industria aeroespacial por lo general se curan a temperaturas de 177 °C aproximadamente. Estas resinas epoxi de alto rendimiento por lo general incluyen endurecedores termoplásticos y agentes de curación que contienen azufre. Estos tipos de resinas epoxi tienden a generar gases tóxicos que contienen azufre cuando arden. La generación de gases tóxicos es una preocupación particular cuando las piezas de material compuesto de resina epoxi están localizadas en el interior de la aeronave u otros vehículos aeroespaciales. Un objetivo importante en el desarrollo de formulaciones para dichas resinas epoxi de alto rendimiento es limitar la cantidad de emisiones de azufre que se producen tras la combustión, mientras al mismo tiempo no se reduce la resistencia estructural de la pieza de material compuesto curada. También es importante que cualquier intento por reducir las emisiones de azufre no afecte de forma perjudicial a las propiedades de la resina epoxi sin curar, tales como la adherencia y la viscosidad. La adherencia y la viscosidad de la resina sin curar son especialmente importantes cuando la resina epoxi se usa para preparar preimpregnados, que es un material intermedio habitual usado en la fabricación de piezas aeroespaciales.

La resistencia a la inflamabilidad superficial también es un área de preocupación importante para las resinas epoxi de alto rendimiento. Es importante que una pieza de material compuesto de resina epoxi que esté ardiendo, sea capaz de auto-extinguirse una vez eliminada la fuente de calor y/o llamas. También es un objetivo importante para los formuladores de resinas epoxi el desarrollo de resinas epoxi que sean auto-extinguibles en un periodo de tiempo tan corto como sea posible, mientras que se mantiene la resistencia estructural de la pieza de material compuesto final a los niveles necesarios para las aplicaciones aeroespaciales. Se aplica el mismo requerimiento de que la adherencia y la viscosidad de la resina epoxi sin curar no afecten de forma perjudicial a los intentos por formular resinas epoxi con tiempos de auto-extinción bajos.

El azufre, que principalmente está en forma de dióxido de azufre (SO₂), es un compuesto tóxico que se emite cuando arde una pieza de resina epoxi de alto rendimiento. La Cámara de Densidad de Humos del National Bureau of Standards (NBS) es un sistema de ensayo de combustión patrón que se usa para medir las emisiones de SO₂, así como los niveles de emisión de monóxido de carbono (CO), cianuro de hidrógeno (HCN) y óxidos de nitrógeno (NO_x). El nivel de emisión de SO₂ se determina midiendo la cantidad de SO₂ en partes por millón (ppm) que es liberada por una muestra durante su combustión en condiciones de exposición térmica especificadas en la Cámara de Densidad de Humos del NBS.

Los parámetros de combustión específicos que se usan para medir los niveles de emisión de SO₂ de materiales compuestos de resina epoxi de alto rendimiento están establecidos en la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A), que está reconocido en la industria aeroespacial como un método de ensayo patrón. Los niveles de emisión habituales de SO₂ para una resina epoxi de alto rendimiento que contiene polietersulfona (PES) u otro agente de endurecimiento termoplástico que contiene azufre serán superiores a 100 ppm. Una resina epoxi de alto rendimiento endurecida con PES ilustrativa es la resina HexPly[®] 8552, que está disponible en Hexcel Corporation (Dublín, CA). Sería deseable proporcionar formulaciones de resina epoxi, donde los niveles de SO₂ sean de 100 ppm o inferior.

65

La Administración de Aviación Federal de Estados Unidos ha establecido regulaciones y requisitos para la resistencia al fuego de piezas y materiales interiores de aeronaves. Estos requisitos se exponen en la Sección FAR 25.853. Un requisito es que el material sea capaz de auto-extinguirse una vez retirada la fuente de llamas. El procedimiento de ensayo para medir el tiempo de auto-extinción para resinas epoxi se expone en el Manual de Ensayos de Fuego de Materiales Aeronáuticos de la FAA (FAR 25.853, Apéndice F, parte 1) y en la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7230 (Revisión H), que está reconocido en la industria aeroespacial como un método de ensayo patrón. Una versión modificada del Método F de BSS-7230 (Revisión H) supone la ignición de una muestra orientada verticalmente de una resina pura curada exponiéndola a una fuente de ignición durante 10 segundos y a continuación midiendo el tiempo que tarda la muestra en auto-extinguirse. Sería deseable proporcionar composiciones de resina epoxi de alto rendimiento en las que los tiempos de auto-extinción sean tan cortos como sea posible.

Además, sería beneficioso usar resinas que tengan propiedades de combustión deseadas descritas anteriormente para fabricar piezas de material compuesto que se puedan usar como estructuras primarias (de soporte de carga) en aeronaves. Un ensayo habitual que se usa para determinar la conveniencia de un material compuesto para funcionar como estructura primaria de una aeronave es el ensayo de compresión del orificio abierto (COA). El ensayo supone taladrar con precisión un orificio en el material compuesto y medir la respuesta del material a fuerzas de compresión. El ensayo proporciona una simulación controlada de la respuesta de los materiales compuestos a un defecto en la estructura del material compuesto y también sirve como método para someter a ensayo la resistencia de orificios de fijación. La norma ASTM D 6484 y BSS-7260 son los ensayos patrón usados para medir la COA. Es deseable que el material compuesto tenga un valor de COA tan alto como sea posible cuando se usa en una estructura primaria en una aeronave.

El documento de Estados Unidos 5.268.223 divulga compuestos reforzados por resinas endurecidas.

El documento de Canadá 2.055.642 divulga una composición de resina epoxi curable.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que composiciones de resina epoxi endurecidas de alto rendimiento, que tienen una mezcla particular de agentes de endurecimiento termoplásticos, se pueden curar para proporcionar resinas epoxi que tengan emisiones de SO₂ significativamente reducidas y tiempos de auto-extinción inesperadamente cortos cuando se comparan con sistemas existentes de resinas epoxi endurecidas de alto rendimiento.

Las composiciones de resina epoxi de la presente invención están compuestas del 50 al 70 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que incluye una o más resinas epoxi. Además, las composiciones de resina epoxi incluyen del 15 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que incluye polieterimida y poliamidaimida. También se incluye un agente de curación en una cantidad que oscila entre el 5 y el 25 por ciento en peso.

El componente epoxi y la mezcla termoplástica de la presente invención no contienen cantidades significativas de azufre. El agente de curación puede incluir compuestos que contienen azufre. La cantidad de compuestos de curación está limitada para proporcionar resinas epoxi curadas que tengan niveles de emisión de SO₂ por debajo de 100 ppm. Se ha descubierto que estas resinas epoxi que contienen poco azufre de acuerdo con la presente invención no solamente presentaban bajas emisiones de SO₂, sino que también tenían unos tiempos de auto-extinción inesperadamente cortos.

La presente invención cubre las composiciones de resina epoxi sin curar, así como preimpregnados que incorporan las composiciones de resina epoxi sin curar o parcialmente curadas. Además, la invención cubre composiciones de resina epoxi curadas y piezas del material compuesto reforzadas de fibra donde la matriz de resina es una composición de resina epoxi curada de acuerdo con la presente invención. Se ha comprobado que las piezas compuestas tienen unos valores de compresión del orificio abierto (COA) elevados, lo que los hace adecuados para su uso como estructura primaria en aeronaves y otras aplicaciones de soporte de carga en las que es necesaria una alta resistencia.

La invención también cubre métodos para la fabricación de composiciones de resina epoxi sin curar y piezas curadas y productos que incorporan la composición de resina epoxi.

Además de estructuras primarias aeroespaciales de soporte de carga, las piezas del material compuesto que incorporan composiciones de resina epoxi de acuerdo con la presente invención son muy adecuadas para su uso en el interior de vehículos aeroespaciales, tales como aviones, en los que es particularmente deseable la combinación de una alta resistencia estructural, un bajo peso, tiempos de auto-extinción cortos y bajos niveles de emisión de SO₂.

Las características descritas anteriormente y muchas otras, y ventajas adicionales de la presente invención se entenderán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada cuando se adopta junto con los dibujos acompañantes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en perspectiva de una aeronave, que representa estructuras primarias ilustrativas de una aeronave que se pueden fabricar usando materiales compuestos de acuerdo con la presente invención.

5 La Figura 2 es una vista parcial de un aspa del rotor de un helicóptero, que representa estructuras primarias ilustrativas de una aeronave que se pueden fabricar usando materiales compuestos de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

10 Las composiciones de resina epoxi de acuerdo con la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de situaciones en las que se desea una resina epoxi endurecida con termoplástico. A pesar de que las composiciones de resina epoxi se pueden usar solas, en general las composiciones se combinan con un soporte fibroso para formar materiales compuestos. Los manteles compuestos pueden estar en forma de preimpregnado o de pieza final curada.

15 Aunque los materiales compuestos se pueden usar para cualquier uso previsto, preferentemente se usan en aplicaciones aeroespaciales para el interior de vehículos aeroespaciales y en particular son preferidos para su uso en aeronaves comerciales. Por ejemplo, los materiales compuestos se pueden usar en la cocina y el lavabo de una aeronave y como marcos de ventanas, paneles de suelo, compartimentos superiores, tabiques, armarios, conductos, paneles de techo y paredes laterales interiores. Además, los materiales compuestos se pueden usar para fabricar

20 estructuras primarias de una aeronave. Las estructuras o piezas primarias de una aeronave son aquellos elementos de una aeronave de ala fija o de ala móvil que experimentan una tensión significativa durante el vuelo y que son esenciales para que la aeronave mantenga un vuelo controlado. Los materiales compuestos también se pueden usar para fabricar piezas de "soporte de carga" y estructuras en general.

25 La Figura 1 representa una aeronave un ala fija en 10 que incluye una serie de estructuras primarias y piezas ilustrativas de una aeronave que se pueden fabricar usando materiales compuestos de acuerdo con la presente invención. Las piezas o estructuras primarias ilustrativas incluyen el ala 12, el fuselaje 14 y el conjunto de cola 16. El ala 12 incluye una serie de piezas primarias ilustrativas de una aeronave, tales como los alerones 18, el borde de ataque 20, los *s/ats* del ala 22, los deflectores 24, el borde de salida 26 y los *flaps* del borde de salida 28. El conjunto

30 de cola 16 también incluye una serie de piezas primarias ilustrativas, tales como el timón de dirección 30, la aleta 32, el estabilizador horizontal 34, elevadores 36 y la cola 38. La Figura 2 representa las partes del extremo exterior de un aspa del rotor de un helicóptero 40 que incluye el larguero 42 y la superficie exterior 44 como estructuras primarias de una aeronave. Otras estructuras primarias ilustrativas de una aeronave incluyen los largueros de las alas, y una variedad de bridas, enganches y conectores que unen piezas primarias para formar estructuras

35 primarias.

La propia composición de resina epoxi incluye del 50 al 70 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que incluye una o más resinas epoxi. Las resinas epoxi se pueden seleccionar entre cualquiera de las resinas epoxi que se usan en epoxis aeroespaciales de alto rendimiento. Se pueden usar resinas epoxi difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales. Preferentemente, el componente de resina epoxi será una combinación de compuestos epoxi trifuncionales y tetrafuncionales. Las cantidades relativas de epoxis trifuncionales y tetrafuncionales se pueden modificar. No obstante, se prefiere que la cantidad de epoxi trifuncional sea superior o

40 igual a la cantidad de epoxi tetrafuncional.

45 Se entiende que una resina epoxi trifuncional tiene los tres grupos epoxi sustituidos directa o indirectamente en orientación para o meta sobre el anillo fenilo en el esqueleto del compuesto. Se entiende que una resina epoxi tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxi en el esqueleto del compuesto. Los grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen radicales de hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenoilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralquilo, halo, nitro o ciano. Los grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo fenilo en las posiciones para u orto, o unidos en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi.

50

Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: novolacas epoxi de fenol y cresol; éteres de glicidilo de aductos de fenol-aldehído; resinas epoxi aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos; poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas, glicidil éteres y glicidil aminos aromáticos; glicidil imidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxi fluoradas o cualquiera de sus combinaciones. Un epoxi trifuncional preferido es el triglicidil éter de para-aminofenol, que está disponible en el mercado como Araldite MY 0500 o MY 0510 en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza).

55

Las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas a base de: novolacas epoxi de fenol y cresol; glicidil éteres de aductos fenol-aldehído; resinas epoxi aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos; poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas, glicidil éteres y glicidil aminos aromáticos; glicidil imidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxi fluoradas o cualquiera de sus combinaciones. Un epoxi tetrafuncional preferido es la N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina, que está disponible en el mercado como Araldite MY0720 o MY0721 en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza).

60

65

Si se desea, el componente de resina epoxi también puede incluir un epoxi difuncional, tal como una resina epoxi de bisfenol A (Bis-A) o bisfenol F (Bis-F). Una resina epoxi Bis-A ilustrativa está disponible en el mercado como Araldite GY6010 (Huntsman Advanced Materials) o DER 331, que está disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI). Una resina epoxi Bis-F ilustrativa está disponible en el mercado como Araldite GY281 y GY285 (Huntsman Advanced Materials). La cantidad de resina epoxi Bis-A o Bis-F presente en el componente de resina epoxi se puede modificar. Se prefiere que no más del 20 por ciento en peso de la composición de resina epoxi total sea resina epoxi difuncional.

La composición de resina epoxi también incluye del 15 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que está compuesta de polieterimida (PEI) y poliamidaimida (PAI). Estos dos compuestos termoplásticos no contienen azufre. Los termoplásticos que contienen azufre, tales como polietersulfona (PES) no son adecuados para su uso como componente termoplástico. La mezcla de termoplásticos de acuerdo con la presente invención incluye un compuesto termoplástico (es decir, PEI) que es soluble en el componente de resina epoxi y el otro (es decir PAI) no es soluble en el componente de resina epoxi. Las cantidades relativas de PEI y PAI se pueden modificar entre relaciones ponderales (PEI:PAI) de 5:1 a 1:5. Preferentemente, las relaciones ponderales (PEI:PAI) se modificarán entre 3:1 y 1:3.

La polieterimida está disponible en el mercado como ULTEM 1000P en Sabic (Dubai), la poliamidaimida está disponible en el mercado como TORLON 4000T o TORLON 4000 TF en Solvay Advanced Polymers (Alpharetta, GA). Los termoplásticos de PEI en general se suministran en forma de polvos en los que las partículas de PEI tienen un tamaño que oscila entre 30 y 300 μm aproximadamente. El tamaño de partícula de las partículas de PEI no es particularmente importante, puesto que el polvo de PEI se disuelve en el componente epoxi durante la preparación de la composición de resina epoxi. Los polvos de PAI disponibles en el mercado por lo general tienen tamaños de partícula medios de 50 μm .

La composición de resina epoxi se prepara mezclando las partículas de PEI y las partículas de PAI con el componente de resina epoxi y calentando la mezcla resultante a una temperatura en torno a 120 °C durante un tiempo suficiente para disolver completamente las partículas de PEI. Las partículas de PAI no se disuelven. El tiempo necesario para que se disuelvan las partículas de PEI oscilará entre 10 minutos y una hora o superior dependiendo del tamaño de las partículas de PEI. Si se desea, las partículas de PEI se pueden disolver primero y a continuación se pueden añadir las partículas de PAI.

Después de que las partículas de PEI se hayan disuelto, la mezcla se enfría a 90 °C o inferior y el componente del agente de curación (y las partículas de PAI, si no se ha añadido previamente) se añade para formar la composición de resina epoxi que está lista para su curación. El tamaño de partícula y la cantidad de PAI se selecciona de forma que la viscosidad de la composición de resina epoxi esté dentro de un intervalo que sea adecuado para la preparación del preimpregnado. El intervalo de tamaños de partícula medios preferidos para las partículas de PAI está entre 8 μm y 20 μm . Por consiguiente, se prefiere que el polvo de PAI disponible en el mercado esté molido o procesado de otra forma con el fin de proporcionar un polvo que tenga un tamaño de partícula deseado más pequeño. Se prefiere que la viscosidad de la resina sea idéntica a la viscosidad de las resinas endurecidas de alto rendimiento ya existentes que se usan actualmente en la industria aeroespacial para fabricar preimpregnados que incluyen preimpregnados cortados cuasi-isotrópicos.

La cantidad de componente de agente de curación que se añade a la mezcla refrigerada del componente de resina epoxi y la mezcla termoplástica está entre el 5 y el 25 por ciento en peso del peso total de la composición de resina epoxi. Los agentes de curación ilustrativos de acuerdo con la presente invención incluyen dicianidamida, metilendianilina (MDA), m-fenilendiamina (MPDA), 4,4'-metilén-bis (2,6-dietilanilina), que no contienen azufre y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS) y 4,4'-diamino sulfona (4,4'-DDS), que contienen azufre.

La 3,3'-DDS y 4,4'-DDS son agentes de curación preferidos. Se prefiere en particular el uso de una mezcla de estos dos agentes de curación que contienen azufre. Las cantidades relativas de 3,3'-DDS y 4,4'-DDS se pueden modificar siempre que la carga total de agente de curación permanezca dentro del intervalo del 5 al 25 por ciento en peso y el nivel de emisiones de SO₂ de la resina curada permanezca por debajo de 100 ppm. La dicianidamida también es un agente de curación preferido que se puede incluir junto con o en lugar de los agentes de curación que contienen azufre, tales como 3,3'-DDS y 4,4'-DDS.

En la composición de resina epoxi se pueden incluir uno o más acelerantes de curación siempre que el tiempo de auto-extinción para la resina curada no se vea perjudicado y los niveles de emisión de SO₂ permanezcan por debajo de 100 ppm. Además, la cantidad de acelerante usado no debe afectar perjudicialmente a las propiedades de la resina sin curar, tales como la viscosidad y la adherencia, de forma que dificulte el uso de la resina en la formación del preimpregnado. Los acelerantes adecuados son cualquiera de los compuestos de urona que se han usado habitualmente. Ejemplos específicos de acelerantes, que se pueden usar solos o en combinación, incluyen N,N-dimetil, N'-3,4-diclorofenil urea (diurón), N'-3-clorofenil urea (monurón), y preferentemente N,N-(4-metil-m-fenileno bis [N',N'-dimetilurea] (por ejemplo, Dyhard UR500 disponible en Degussa). La cantidad de acelerante presente en la composición de resina epoxi, si fuera el caso, se deben mantener por debajo del 2 por ciento en peso de la composición total. No es preferible el uso de un catalizador.

La composición de resina epoxi también puede incluir principios adicionales, tales como agentes potenciadores y/o modificadores del comportamiento que tampoco afecten perjudicialmente a la viscosidad y la adherencia de la resina sin curar de forma que la haga inservible para la fabricación de preimpregnados. Además, el nivel de emisión de SO₂ debe permanecer por debajo de 100 ppm como se ha expuesto anteriormente. Los agentes potenciadores o

5 modificadores del comportamiento, por ejemplo, se pueden seleccionar entre: flexibilizadores, cargas particuladas, nanopartículas, partículas de caucho de núcleo/corteza, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, partículas conductoras, y modificadores de la viscosidad. Se prefiere que la composición de resina no incluya principios adicionales. Se prefiere que la composición de resina esté limitada al componente epoxi, al componente termoplástico y al componente del agente de curación.

10 La composición de resina epoxi de la presente invención se fabrica de acuerdo con procedimientos de procesamiento de resina convencionales para resinas epoxi endurecidas de alto rendimiento. Las diversas resinas epoxi trifuncionales y tetrafuncionales se mezclan juntas a temperatura ambiente para formar un componente de resina epoxi al cual se le añaden las porciones de PEI y PAI del componente termoplástico. A continuación la mezcla se calienta como se ha descrito anteriormente a una temperatura a la cual la PAI se disuelve. A continuación la mezcla se enfría hasta 90 °C o inferior y el agente de curación y otros aditivos, si los hubiese, se mezclan en la resina para formar la composición de resina epoxi final que se impregna en el refuerzo de fibra. Si se desea, la PAI se puede añadir después de que la PEI se haya disuelto en el componente de resina epoxi.

15 La composición de resina epoxi se aplica al refuerzo de fibra de acuerdo con cualquiera de las técnicas conocidas de fabricación de preimpregnados. El refuerzo de fibra puede estar completamente impregnado con la composición de resina epoxi. El preimpregnado normalmente se cubre por ambas caras con una película protectora y se enrolla para su almacenamiento y envío a temperaturas que por lo general se mantienen muy por debajo de temperatura ambiente para evitar su curación prematura. Si así se desea, se puede usar cualquiera de los otros procesos de

20 El refuerzo de fibra del preimpregnado se puede seleccionar entre sistemas de fibra híbridos o mixtos que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una de sus combinaciones. El refuerzo de fibra preferentemente se puede seleccionar entre cualquier material adecuado tales como fibra de vidrio, fibra de carbono o fibras de aramida (poliamida aromática). El refuerzo de fibra preferentemente es fibra de carbono.

25 El refuerzo de fibra puede comprender fibras fracturadas (es decir, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. El refuerzo de fibra puede estar en forma de estructura textil tejida, no encrespada, no tejida, unidireccional, o multiaxial, tales como piezas cortadas cuasi-isotrópicas de fibras unidireccionales. La forma tejida se puede seleccionar entre un estilo simple, satinado, o de sarga. Las formas no encrespadas y multiaxiales pueden tener una serie de capas y orientaciones de fibra. Dichos estilos y formas son muy conocidos en el ámbito del refuerzo de materiales compuestos, y están disponibles en el mercado en diversas empresas, incluyendo Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

30 El preimpregnado puede estar en forma de cintas, estopas impregnadas, redes, o longitudes de picado (las operaciones de picado y corte longitudinal se pueden llevar a cabo en cualquier momento después de la impregnación). El preimpregnado puede ser un adhesivo o una película superficial que además puede tener vehículos incrustados en diversas formas tanto tejidas, tricotadas como no tejidas. El preimpregnado puede estar completa o sólo parcialmente impregnado, por ejemplo, para facilitar la eliminación de aire durante su curación. La curación de la resina (contenido de resina) en el preimpregnado puede variar entre el 20 y el 60 por ciento en peso del peso total del preimpregnado. Se prefieren contenidos de resina del orden del 30 al 45 por ciento en peso.

35 El preimpregnado se puede moldear usando cualquiera de las técnicas convencionales usadas para formar piezas compuestas. Normalmente, una o más capas de preimpregnado se colocan en un molde adecuado y se curan para formar la pieza compuesta final. El preimpregnado de la invención se puede curar completa o parcialmente usando cualquier condición adecuada de temperatura, presión, y tiempo conocidas en la técnica. Normalmente, el preimpregnado se curará en un autoclave a temperaturas de entre 160 °C y 200 °C, prefiriéndose temperaturas de curación de entre 175 °C y 185 °C aproximadamente. El moldeo por compresión de un material preimpregnado o moldeado cuasi-isotrópico cortado es un procedimiento preferido. El preimpregnado cuasi-isotrópico cortado es idéntico al material de moldeo por compresión HexMC[®] que está disponible en Hexcel Corporation (Dublín, CA), excepto porque el componente de resina de este preimpregnado cuasi-isotrópico cortado se fabrica de acuerdo con la presente invención. Dichos materiales cuasi-isotrópicos se describen en el documento EP 113 431 B1 y en la Solicitud de patente de Estados Unidos N° 11/476.965. Para la fabricación de piezas de soporte de carga también es un material preferido un preimpregnado unidireccional, solo o en combinación con preimpregnados tejidos o

40 preimpregnados cuasi-isotrópicos cortados. La cinta de fibra unidireccional está disponible en diversas fuentes comerciales. Por ejemplo, la cinta de fibra unidireccional IM7G está disponible en Hexcel Corporation (Dublín, CA). Se prefiere que los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención que se usan para formar estructuras primarias tengan unos valores de COA a temperatura ambiente (tal y como se determina mediante

65 ASTM D 6484 o BSS 7260) de al menos 310 MPa (45 ksi) usando la siguiente secuencia de disposición: [45/0/-45/90]2s. Son particularmente preferidos valores de COA de al menos 317 MPa (46 ksi) a temperatura ambiente. La

COA también se puede determinar a temperatura elevada (104 °C) y en condiciones húmedas. Se prefiere que los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención tengan valores de COA de al menos 234 MPa (34 ksi) y más preferentemente de al menos 35 ksi en condiciones de temperatura/humedad elevadas.

5 De acuerdo con la presente invención, la composición de resina epoxi incluirá: del 50 al 70 por ciento en peso de un componente epoxi que está compuesto de una o más resinas epoxi bifuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales; del 15 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que incluye polieterimida y poliamidaimida donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 5:1 y 1:5; y entre el 5 y el 25 por ciento en peso de un agente de curación. Además, de acuerdo con la presente invención, el laminado resultante fabricado usando la
10 resina epoxi tendrá niveles de emisión de SO₂, como se miden por la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A) inferior a 100 ppm. Cabe señalar que cuando en el presente documento se haga referencia al nivel de emisión de SO₂ de la composición de resina epoxi, se entiende que dicha referencia significa el nivel de emisión de SO₂ de un laminado fabricado usando la resina como se determina por la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239
15 (Revisión A).

Además de los requerimientos anteriores, las composiciones de resina epoxi de la presente invención tendrán la viscosidad y adherencia necesarias para que la resina se pueda usar en la formación del preimpregnado. La viscosidad de las composiciones de resina epoxi deben ser similares a resinas epoxi endurecidas de alto
20 rendimiento existentes, tales como las resinas HexPly[®] 8552, que ahora se usan para fabricar preimpregnados. La adherencia debe ser suficientemente baja para permitir la manipulación del preimpregnado durante el transporte y almacenamiento, y al mismo tiempo suficientemente alta para permitir la aplicación de múltiples capas de preimpregnado y su uso con moldes de acuerdo con procedimientos de moldeo/curación de preimpregnados conocidos. Cuando se usa como matriz de resina para un compuesto de moldeo, tal como un preimpregnado cuasi-
25 isotrópico cortado, la resina debe tener propiedades de viscosidad y adherencia similares a las de resinas de matriz existentes, tales como las resinas HexPly[®] 8552.

Las composiciones de resina epoxi preferidas tienen la siguiente formulación: un componente epoxi constituido del 35 al 39 por ciento en peso de un epoxi trifuncional y del 17 al 21 por ciento en peso de un epoxi tetrafuncional; un
30 componente termoplástico constituido del 14 al 18 por ciento en peso de polieterimida y del 4 al 8 por ciento en peso de poliamidaimida; y del 2 al 6 por ciento en peso de 3,3'-diaminodifenil sulfona y del 15 al 19 por ciento en peso de 4,4'-diaminodifenil sulfona. Estas composiciones de resina epoxi preferidas cumplen con el nivel de emisión de SO₂ y el tiempo de auto-extinción requeridos expuestos anteriormente, mientras retienen las propiedades deseadas de manipulación del preimpregnado de acuerdo con la presente invención.
35

Otras composiciones de resina epoxi preferidas son aquellas que tienen la siguiente formulación: un componente epoxi constituido del 32 al 34 por ciento en peso de un epoxi trifuncional y del 32 al 34 por ciento en peso de un epoxi tetrafuncional; un componente termoplástico constituido del 9 al 11 por ciento en peso de polieterimida y del 9 al 11 por ciento en peso de poliamidaimida; del 5 al 15 por ciento en peso de 3,3'-diaminodifenil sulfona y/o 4,4'-
40 diaminodifenil sulfona y hasta el 2 por ciento en peso de dicianidamida. Estas composiciones de resina epoxi preferidas cumplen con el nivel de emisión de SO₂ y el tiempo de auto-extinción requeridos expuestos anteriormente, mientras retienen las propiedades deseadas de manipulación del preimpregnado de acuerdo con la presente invención.

45 Cuando la resina se debe usar para fabricar piezas del material compuesto que forman piezas o estructuras primarias de una aeronave, se prefiere que el componente termoplástico sea al menos el 20 por ciento en peso de la resina y la relación de polieterimida a poliamidaimida sea entre 3:1 y 1:3. Las resinas en las que el componente termoplástico es el 25 por ciento en peso aproximadamente y la relación de polieterimida a poliamidaimida está entre 2:1 y 1:2 proporcionan valores de COA especialmente elevados a temperatura ambiente. Son particularmente
50 preferidas relaciones de polieterimida a poliamidaimida de entre 1,9:1 y 1,5:1 para proporcionar valores de COA elevados a temperatura ambiente. Son preferidas relaciones de polieterimida a poliamidaimida en torno a 3:1 para proporcionar valores de COA elevados en condiciones de temperatura y humedad elevadas. Para proporcionar un equilibrio entre el comportamiento de COA a temperatura ambiente y temperatura elevada, se prefiere que la relación de polieterimida a poliamidaimida esté entre 2,5:1 y 2,9:1 y la cantidad total de componente termoplástico esté entre el 22 y el 24 por ciento en peso. Composiciones de resina particularmente preferidas son aquellas que contienen entre el 22 y el 23 por ciento en peso de componente termoplástico, en las que la relación de polieterimida a poliamidaimida es de 2,7:1 aproximadamente. Se prefieren formulaciones de resina que contienen del 10 al 23 por
55 ciento en peso de polieterimida y del 2 al 15 por ciento en peso.

60 Si se desea, se pueden usar pequeñas cantidades de otros termoplásticos en combinación con la PEI o PAI. Por ejemplo, en situaciones en las que la estructura primaria de una aeronave no está localizada en el interior de la aeronave, se puede añadir polietersulfona (PES) y otros materiales termoplásticos que contienen azufre para suplementar y/o sustituir una parte de la PEI en la mezcla termoplástica. Las cantidades de PES u otros termoplásticos que contienen azufre no deben formar más del 25 por ciento en peso de la porción de "PEI" de la
65 mezcla termoplástica. Se puede añadir poliamida (PA) y otros termoplásticos similares para suplementar y/o sustituir una parte de la PAI en la mezcla termoplástica. Las cantidades de PA u otros termoplásticos similares no deben

formar más del 25 por ciento en peso de la porción de "PAI" de la mezcla termoplástica.

A continuación se proporcionan ejemplos prácticos:

5 EJEMPLO 1

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 10 37,38 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
- 18,69 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
- 16,36 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
- 6,07 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
- 4,44 por ciento en peso de 3,3'-DDS
- 15 17,06 por ciento en peso de 4,4'-DDS

15 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Para todos los ejemplos, se molió y se tamizó polvo de TORLON TF para proporcionar polvo de PAI que tiene un tamaño de partícula medio de 15 µm. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la

20 composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en muestras de ensayo de resina curada que eran de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm.

25 Una muestra de ensayo laminada y curada se sometió a ensayo para las emisiones de SO₂ de acuerdo con la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A). La muestra de ensayo tenía un nivel de emisiones de SO₂ que estaba muy por debajo de 100 ppm. Una muestra de ensayo de resina curada se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el

30 tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo de resina curada tenía un tiempo de auto-extinción de 11 segundos. El valor KIC de este material se midió a 1580 kPa·m^{1/2} (1440 psi·in^{1/2}).

35 EJEMPLO 2

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 40 37,38 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
- 18,69 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
- 16,36 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
- 6,07 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
- 17,06 por ciento en peso de 3,3'-DDS
- 4,44 por ciento en peso de 4,4'-DDS

45 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un

50 autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en muestras de ensayo de resina curada que eran de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm.

55 Una muestra de ensayo laminada y curada se sometió a ensayo para las emisiones de SO₂ de acuerdo con la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A). La muestra de ensayo tenía un nivel de emisiones de SO₂ que estaba muy por debajo de 100 ppm. Una muestra de ensayo de resina curada se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo de resina curada tenía un tiempo de auto-extinción de 14 segundos. El valor KIC de este material se midió a 1530 kPa·m^{1/2} (1390 psi·in^{1/2})

60 EJEMPLO 3

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 65 37,38 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
- 18,69 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)

11,68 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 10,75 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 4,44 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 17,06 por ciento en peso de 4,4'-DDS

5 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en una muestra de ensayo que era de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm.

15 La muestra de ensayo se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 13 segundos.

EJEMPLO 4

20 Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

38,00 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,00 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 11,40 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 11,40 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 4,52 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 14,85 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 0,83 por ciento en peso de diciandiamida

30 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en una muestra de ensayo que era de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm.

35 La muestra de ensayo se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 17 segundos.

EJEMPLO 5

45 Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

38,28 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,14 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 11,96 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 11,00 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 4,55 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 13,87 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 1,20 por ciento en peso de diciandiamida

55 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en una muestra de ensayo que era de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm.

60 La muestra de ensayo se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 24 segundos.

65

EJEMPLO 6

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 5 38,28 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,14 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 16,75 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 6,21 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 4,55 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 10 14,85 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 1,20 por ciento en peso de diciandiamida

15 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en una muestra de ensayo que era de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm

20 La muestra de ensayo se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 38 segundos.

25 EJEMPLO 7

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 30 32,93 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 32,88 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 9,98 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 9,97 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 0,00 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 12,58 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 35 1,66 por ciento en peso de diciandiamida

40 Las dos resinas epoxi y partículas de PEI y PAI se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C durante 20 minutos con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. Se formó una capa de resina que tenía 0,32 cm de espesor. Esta capa de resina se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una capa de composición de resina epoxi completamente curada. La capa curada se cortó en una muestra de ensayo que era de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,32 cm.

45 La muestra de ensayo se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 51 segundos.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

50

Se preparó una composición de resina epoxi comparativa ejemplar que tiene la siguiente formulación:

- 55 37,38 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 18,69 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 16,36 por ciento en peso de polyether sulfone (5003P)
 0,00 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 6,07 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 17,06 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 4,44 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 60

65 La composición de resina epoxi comparativa se preparó y se curó de la misma forma que en los Ejemplos 1, 2 y 3, excepto porque se eliminó la polieterimida de la mezcla termoplástica y se añadió polietersulfona. La capa de 0,32 cm de espesor de resina comparativa curada se cortó en una muestra de ensayo como se describe en los Ejemplos 1, 2 y 3. Los niveles de emisión de SO₂ no se sometieron a ensayo, puesto que se sabe que la presencia del 16 por ciento en peso de polietersulfona en la resina producirá unos niveles de emisión de SO₂ muy por encima de 100 ppm.

La muestra de ensayo de la resina comparativa curada se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 60 segundos. Esto es muy superior a los tiempos de auto-extinción inesperadamente bajos para las resinas curadas de los Ejemplos 1, 2 y 3 (11 segundos, 14 segundos y 13 segundos, respectivamente) que incluyen una mezcla de polieterimida y poliamidaimida en lugar de polietersulfona de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se preparó una composición de resina epoxi comparativa ejemplar que tiene la siguiente formulación:

38,00 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,00 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 22,80 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 0,00 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 4,52 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 14,85 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 0,83 dicianidamida

La composición de resina epoxi comparativa se preparó y se curó de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto porque se eliminó la poliamidaimida de la mezcla termoplástica. La capa de 0,32 cm de espesor de resina comparativa curada se cortó en una muestra de ensayo como se describe en el Ejemplo 4.

La muestra de ensayo de la resina comparativa curada se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción de 30 segundos. Esto es muy superior al tiempo de auto-extinción inesperadamente bajo (17 segundos) para la resina curada del Ejemplo 4 que incluye una mezcla de polieterimida y poliamidaimida de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se preparó una composición de resina epoxi comparativa ejemplar que tiene la siguiente formulación:

38,27 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,14 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 22,96 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 0,00 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 4,55 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 13,88 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 1,20 por ciento en peso de dicianidamida

La composición de resina epoxi comparativa se preparó y se curó de la misma forma que en los Ejemplos 5 y 6, excepto porque se eliminó la poliamidaimida de la mezcla termoplástica. La capa de 0,32 cm de espesor de resina comparativa curada se cortó en una muestra de ensayo como se describe en los Ejemplos 5 y 6.

La muestra de ensayo de la resina comparativa curada se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción por encima de 100 segundos. Esto es muy superior a los tiempos de auto-extinción inesperadamente bajos (24 segundos y 38 segundos, respectivamente) para las resinas curadas de los Ejemplos 5 y 6 que incluyen una mezcla de polieterimida y poliamidaimida de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se preparó una composición de resina epoxi comparativa ejemplar que tiene la siguiente formulación:

32,93 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 32,88 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 19,95 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 0,00 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 0,00 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 12,58 por ciento en peso de 4,4'-DDS
 1,66 por ciento en peso de dicianidamida

La composición de resina epoxi comparativa se preparó y se curó de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto porque se eliminó la poliamidaimida de la mezcla termoplástica. La capa de 0,32 cm de espesor de resina

comparativa curada se cortó en una muestra de ensayo como se describe en el Ejemplo 7.

La muestra de ensayo de la resina comparativa curada se sometió a un ensayo de combustión vertical durante 10 segundos para determinar el tiempo de auto-extinción de acuerdo con el Método F modificado de BSS-7230 (Revisión H). La muestra de ensayo tenía un tiempo de auto-extinción por encima de 100 segundos. Esto es muy superior al tiempo de auto-extinción inesperadamente bajo (51 segundos) para la resina curada del Ejemplo 7 que incluye una mezcla de polieterimida y poliamidaimida de acuerdo con la presente invención.

Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores demuestran que la presente invención no sólo proporciona una gran disminución en las emisiones de SO₂, sino que también proporciona unos tiempos de auto-extinción inesperadamente cortos. Como ventaja adicional, estas propiedades de combustión mejorada se consiguen sin afectar perjudicialmente las características de manipulación de la resina sin curar o del preimpregnado que incluye la composición de resina epoxi sin curar. Tampoco se ven alteradas perjudicialmente la resistencia y otras propiedades estructurales de las piezas del material compuesto que incorporan la composición de resina epoxi curada.

Los siguientes Ejemplos demuestran que los materiales compuestos fabricados usando resinas de matriz de acuerdo con la presente invención presentan unos valores de COA inesperadamente elevados, lo que los convierte en muy adecuados para su uso en la fabricación de piezas primarias y estructuras en aeronaves.

EJEMPLO 8

Se preparó una muestra de material compuesto y se sometió a ensayo para la COA de acuerdo con BSS 7260. La muestra de material compuesto estaba fabricada de un preimpregnado que incluye el 36,6 por ciento en peso de una resina fabricada de acuerdo con el Ejemplo 2. El soporte de fibra usado en el preimpregnado era cinta de fibra de carbono unidireccional IM7G. El peso superficial de la cinta de fibra IM7G era de 190 gsm. Se formó un material compuesto ilustrativo fabricando una lámina de 16 capas a partir del preimpregnado y curándolo en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar una muestra de ensayo de material compuesto completamente curada. La disposición para el preimpregnado es de [+45/0/-45/90]2s. El material compuesto se cortó en una muestra de ensayo que era de 30,5 cm x 3,8 cm x 0,3 cm. A temperatura ambiente, la muestra de ensayo tenía una COA en dirección 0° (con respecto a las fibras unidireccionales) de 221 MPa (46,6 ksi). La muestra tenía una COA en dirección 90° de 348 MPa (505 ksi). Después de 2 semanas de inmersión en agua a 71 °C, se determinó que la COA de la muestra de ensayo a 104 °C era de 242 MPa (35,2 ksi) en dirección 0° y de 262 MPa (38,0 ksi) en dirección 90°.

Se preparó una segunda muestra de ensayo de la misma forma que la muestra de ensayo anterior. El laminado de 16 capas tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 325 MPa (47,2 ksi). Después de 2 semanas de inmersión en agua a 71 °C, se determinó que la COA de la muestra de ensayo a 104 °C era de 242 MPa (35,1 ksi) en dirección 0°.

EJEMPLO 9

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

36,14 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 18,07 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 15,82 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 9,18 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 16,49 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 4,29 por ciento en peso de 4,4'-DDS

Las dos resinas epoxi se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C. A 70 °C, se añadieron partículas de PEI y se calentaron a 120 °C con las dos resinas epoxi durante 2 horas con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadió y se mezcló polvo de PAI que tiene el mismo tamaño de partícula medio que el Ejemplo 8. Esta mezcla se enfrió adicionalmente a 85°C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. La resina se combinó con fibra de carbono unidireccional IM7G que tiene un peso superficial de 197 gsm para formar una capa de preimpregnado que tenía un contenido de resina del 30,8 por ciento en peso. El preimpregnado se usó para formar un material compuesto sin curar ilustrativo de 16 capas usando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 8. El material compuesto se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar un material compuesto completamente curado que se cortó en una muestra de ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8. La muestra se sometió a ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8 y tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 332 MPa (48,2 ksi). Después de 2 semanas de inmersión en agua a 71 °C, se determinó que la COA de las muestras de ensayo a 104 °C era de 234 MPa (34,0 ksi) en dirección 0°.

EJEMPLO 10

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 5 36,14 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 18,07 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 12,82 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 12,18 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 16,49 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 10 4,29 por ciento en peso de 4,4'-DDS

Las dos resinas epoxi se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C. A 70 °C, se añadieron partículas de PEI y se calentaron a 120 °C con las dos resinas epoxi durante 2 horas con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadió y se mezcló polvo de PAI que tiene el mismo tamaño de partícula medio que el Ejemplo 8. Esta mezcla se enfrió adicionalmente a 85°C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. La resina se combinó con fibra de carbono unidireccional IM7G que tiene un peso superficial de 197 gsm para formar una capa de preimpregnado que tenía un contenido de resina del 30,8 por ciento en peso. El preimpregnado se usó para formar un material compuesto sin curar ilustrativo de 16 capas usando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 8. El material compuesto se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar un material compuesto completamente curado que se cortó en una muestra de ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8. La muestra se sometió a ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8 y tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 325 MPa (47,2 ksi).

25

EJEMPLO 11

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 30 36,14 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 18,07 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 9,82 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 15,18 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 16,49 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 35 4,29 por ciento en peso de 4,4'-DDS

Las dos resinas epoxi se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C. A 70 °C, se añadieron partículas de PEI y se calentaron a 120 °C con las dos resinas epoxi durante 2 horas con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadió y se mezcló polvo de PAI que tiene el mismo tamaño de partícula medio que el Ejemplo 8. Esta mezcla se enfrió adicionalmente a 85°C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. La resina se combinó con fibra de carbono unidireccional IM7G que tiene un peso superficial de 197 gsm para formar una capa de preimpregnado que tenía un contenido de resina del 30,8 por ciento en peso. El preimpregnado se usó para formar un material compuesto sin curar ilustrativo de 16 capas usando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 8. El material compuesto se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar un material compuesto completamente curado que se cortó en una muestra de ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8. La muestra se sometió a ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8 y tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 319 MPa (46,3 ksi).

50

EJEMPLO 12

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

- 55 36,07 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 18,03 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 19,30 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 5,86 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 16,46 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 60 4,28 por ciento en peso de 4,4'-DDS

Las dos resinas epoxi se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C. A 70 °C, se añadieron partículas de PEI y se calentaron a 120 °C con las dos resinas epoxi durante 2 horas con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadió y se mezcló polvo de PAI que tiene el mismo tamaño de partícula medio que el Ejemplo 8. Esta mezcla se enfrió adicionalmente a 85°C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una

65

viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. La resina se combinó con fibra de carbono unidireccional IM7G que tiene un peso superficial de 197 gsm para formar una capa de preimpregnado que tenía un contenido de resina del 30,8 por ciento en peso. El preimpregnado se usó para formar un material compuesto curado ilustrativo de 16 capas usando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 8. El material compuesto se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar un material compuesto ilustrativo completamente curado que se cortó en una muestra de ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8. La muestra se sometió a ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8 y tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 314 MPa (45,5 ksi). Después de 2 semanas de inmersión en agua a 71°C, se determinó que la COA de las muestras de ensayo a 104 °C era de 254 MPa (36,9 ksi) en dirección 0°.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se preparó una composición de resina epoxi comparativa que tiene la siguiente formulación:

39,79 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,90 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 17,42 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 0,00 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000TF)
 18,16 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 4,73 por ciento en peso de 4,4'-DDS

Las dos resinas epoxi se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C. A 70 °C, se añadieron partículas de PEI y se calentaron a 120 °C con las dos resinas epoxi durante 2 horas con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadió y se mezcló polvo de PAI que tiene el mismo tamaño de partícula medio que el Ejemplo 8. Esta mezcla se enfrió adicionalmente a 85°C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. La resina se combinó con fibra de carbono unidireccional IM7G que tiene un peso superficial de 197 gsm para formar una capa de preimpregnado que tenía un contenido de resina del 30,8 por ciento en peso. El preimpregnado se usó para formar un material compuesto sin curar comparativo de 16 capas usando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 8. El material compuesto se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar un material compuesto comparativo completamente curado que se cortó en una muestra de ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8. La muestra se sometió a ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8 y tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 228 Mpa (33,1 ksi). Después de 2 semanas de inmersión en agua a 71 °C, se determinó que la COA de las muestras de ensayo a 104 °C era de 228 MPa (33,1 ksi) en dirección 0°.

EJEMPLO 13

Se preparó una composición de resina epoxi ilustrativa que tiene la siguiente formulación:

39,92 por ciento en peso de epoxi trifuncional (MY0510)
 19,96 por ciento en peso de epoxi tetrafuncional (MY0721)
 10,68 por ciento en peso de polieterimida (ULTEM 1000P)
 6,48 por ciento en peso de poliamidaimida (TORLON 4000T)
 18,22 por ciento en peso de 3,3'-DDS
 4,74 por ciento en peso de 4,4'-DDS

Las dos resinas epoxi se mezclaron juntas a temperatura ambiente y se calentó a 120 °C. A 70 °C, se añadieron partículas de PEI y se calentaron a 120 °C con las dos resinas epoxi durante 2 horas con el fin de disolver completamente las partículas de PEI. Esta mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron y se mezclaron partículas de PAI que tienen el mismo tamaño de partícula medio que el Ejemplo 8. Esta mezcla se enfrió adicionalmente a 85°C y se añadieron agentes de curación y se mezclaron completamente para formar la composición de resina epoxi. La resina tenía una viscosidad y adherencia similares a las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes, tales como la resina HexPly® 8552. La resina se combinó con fibra de carbono unidireccional IM7G que tiene un peso superficial de 197 gsm para formar una capa de preimpregnado que tenía un contenido de resina del 30,8 por ciento en peso. El preimpregnado se usó para formar un material compuesto sin curar comparativo de 16 capas usando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 8. El material compuesto se curó en un autoclave a 177 °C durante 120 minutos para formar un material compuesto comparativo completamente curado que se cortó en una muestra de ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8. La muestra se sometió a ensayo de la misma forma que en el Ejemplo 8 y tenía una COA a temperatura ambiente en dirección 0° de 305 MPa (44,2 ksi) Después de 2 semanas de inmersión en agua a 71 °C, se determinó que la COA de las muestras de ensayo a 104 °C era de 244 MPa (35,4 ksi) en dirección 0°.

Habiendo descrito de esta forma realizaciones ilustrativas de la presente invención, cabe señalar a los expertos en la materia que el contenido de las divulgaciones es únicamente ilustrativo y que dentro del alcance de la presente invención se pueden introducir diversas otras alternativas, adaptaciones y modificaciones. Por consiguiente, la presente invención no está limitada por las realizaciones descritas anteriormente, sino únicamente limitada por las siguientes reivindicaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de materia que comprende una composición de resina epoxi que comprende:
 - 5 a. del 50 al 70 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que incluye una o más resinas epoxi;
 - b. del 15 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que comprende polieterimida y poliamidaimida donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 5:1 y 1:5; y
 - 10 c. del 5 al 25 por ciento en peso de un componente de agente de curación donde dicha composición de resina epoxi tiene un nivel de emisión de dióxido de azufre por debajo de 100 ppm como se mide por la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A).
2. Una composición de materia de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho componente de resina epoxi comprende una resina epoxi trifuncional y una resina epoxi tetrafuncional.
- 15 3. Una composición de materia de acuerdo con la reivindicación 1 donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 3:1 y 1:3.
4. Una composición de materia de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho agente de curación se selecciona del grupo constituido por 3,3'-diaminofenilsulfona, 4,4'-diaminofenilsulfona y diciandiamida.
- 20 5. Una composición de materia de acuerdo con la reivindicación 1 que además comprende un refuerzo de fibra.
6. Una composición de materia de acuerdo con la reivindicación 5 donde dicha composición de materia se ha sometido a curación para formar un producto curado.
- 25 7. Un método de fabricación de una composición de resina epoxi que tiene un nivel de emisión de dióxido de azufre por debajo de 100 ppm, dicho método que comprende la etapa de formación de una composición de resina epoxi que comprende:
 - 30 a. del 50 al 70 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que incluye una o más resinas epoxi;
 - b. del 15 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que comprende polieterimida y poliamidaimida donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 5:1 y 1:5; y
 - 35 c. del 5 al 25 por ciento en peso de un componente de agente de curación donde dicha composición de resina epoxi tiene un nivel de emisión de dióxido de azufre por debajo de 100 ppm como se mide por la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A).
8. Un método de fabricación de una composición de resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 7 que incluye la etapa adicional de combinar dicha composición de resina epoxi con un soporte de fibra para formar un preimpregnado.
- 40 9. Un método de fabricación de una composición de resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 8 que incluye la etapa adicional de curación de dicho preimpregnado.
10. Una pieza de material compuesto sin curar que comprende:
 - 45 una matriz de resina que comprende:
 - del 50 al 70 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que incluye una o más resinas epoxi;
 - 50 del 20 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que comprende polieterimida y poliamidaimida donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 3:1 y 1:3; y
 - del 5 al 25 por ciento en peso de un componente de agente de curación; y
 - un refuerzo de fibra, donde dicha resina de matriz tiene un nivel de emisión de dióxido de azufre por debajo de 100 ppm como se mide por la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A).
 - 55
11. Una pieza de material compuesto sin curar de acuerdo con la reivindicación 10, donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 2:1 y 1:2
- 60 12. Una pieza de material compuesto sin curar de acuerdo con la reivindicación 10, donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 2,5:1 y 2,9:1.
13. Una pieza de material compuesto sin curar de acuerdo con la reivindicación 12 donde la cantidad de componente termoplástico está entre el 22 por ciento en peso y el 24 por ciento en peso de dicha matriz de resina.
- 65

ES 2 465 518 T3

14. Una pieza de material compuesto sin curar de acuerdo con la reivindicación 10 donde dicho refuerzo de fibra comprende fibras unidireccionales.
- 5 15. Una pieza de material compuesto que comprende una pieza de material compuesto sin curar de acuerdo con la reivindicación 10 donde dicha matriz de resina epoxi ha sido sometida a curación.
16. Una pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 15 donde dicha pieza de material compuesto forma al menos parte de una estructura primaria de una aeronave.
- 10 17. Una pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 15 donde dicha pieza de material compuesto tiene un valor de compresión del orificio abierto a temperatura ambiente de al menos 310 MPa (45 ksi).
18. Un método de fabricación de un preimpregnado que comprende las etapas de:
- 15 el suministro de una matriz de resina que comprende:
- a. del 50 al 70 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que comprende una o más resinas epoxi;
 - 20 b. del 20 al 35 por ciento en peso de una mezcla termoplástica que comprende polieterimida y poliamidaimida donde la relación ponderal de polieterimida a poliamidaimida está entre 3:1 y 1:3; y
 - c. del 5 al 25 por ciento en peso de un componente de agente de curación; y
- 25 la combinación de dicha resina de matriz con una fibra de refuerzo para proporcionar dicho preimpregnado, donde dicha resina de matriz tiene un nivel de emisión de dióxido de azufre por debajo de 100 ppm como se mide por la Especificación de Asistencia Técnica de Patrones de Boeing BSS-7238 (Revisión B) y BSS-7239 (Revisión A).
- 30 19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18 que incluye la etapa adicional de curación de dicha resina de matriz para formar una pieza de material compuesto curada, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17.

