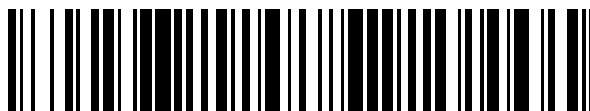


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 118**

51 Int. Cl.:

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: **05.08.2010** **E 10739631 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014** **EP 2462186**

54 Título: **Materiales compuestos ignífugos**

30 Prioridad:

05.08.2009 GB 0913683

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

05.08.2014

73 Titular/es:

GURIT (UK) LTD. (100.0%)
St Cross Business Park
Newportisle of Wight PO30 5WU, GB

72 Inventor/es:

SPENCER, PAUL, JOHN y
CREASER, BENJAMIN, EDWARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 483 118 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos ignífugos

La presente invención se refiere a materiales compuestos reforzados por fibras ignífugas y a preimpregnados para los mismos.

Es bien sabido el uso de materiales compuestos resinosos reforzados con fibras para la fabricación de componentes estructurales en una diversidad de sectores industriales. Para algunas aplicaciones, los materiales compuestos resinosos reforzados con fibras se elaboran a partir de lo que se conoce en la técnica como preimpregnados - un preimpregnado comprende material fibroso preimpregnado con una resina y la cantidad de resina se combina con la cantidad de fibra de tal forma que después de que se han preparado en un molde preimpregnados plurales y la resina se ha curado, opcionalmente con una impregnación total preliminar del material fibroso por la resina si el preimpregnado estuvo inicialmente no totalmente impregnado, se forma un moldeado de material compuesto reforzado por fibras unitario con la proporción correcta de fibra a resina, de tal forma que el material tiene las propiedades materiales requeridas.

Quando un material compuesto se usa para construcción de paneles interiores para aplicaciones de transporte de masas, tales como industria aeroespacial, trenes, transbordadores, etc., en particular para los interiores de tales vehículos, es necesaria una especificación sobre fuego, humo y toxicidad. Históricamente, materiales compuestos tales como productos fenólicos, éster de cianato, compuesto de moldeado en láminas (SMC), éster vinílico modificado y epóxidos halogenados se han usado para estas aplicaciones. Hay desventajas significativas como se muestra en la tabla dada a continuación:

Tabla 1 - Tabla de comparación de materiales conocidos

Familia	Capacidad ignífuga	Densidad del humo	Toxicidad del humo	Propiedades mecánicas	Facilidad de procesamiento	Salud y Seguridad	Coste
Compuesto de moldeado en láminas (SMC)	Mala	Mala	Mala	Mala	Buena	TBC	Bajo
Éster vinílico modificado	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Bajo
Epóxidos halogenados	Buena	Mala	Mala	Excelente	Excelente	Mala	Medio
Resoles fenólicos	Excelente	Excelente	Excelente	Mala	Mala	Mala	Bajo/medio
Ésteres de cianato	Buena	Buena	Excelente	Buena	Buena	Buena	Caro

Preimpregnados que emplean una resina basada en productos fenólicos se han usado históricamente para paneles interiores en industria aeroespacial y en aplicaciones de tránsito de masas durante muchas décadas. Aunque tales resinas fenólicas ofrecen propiedades relacionadas con fuego, humo y toxicidad ("FST") excelentes, hay un deseo industrial para buscar materiales resinosos de reemplazo para tales preimpregnados que ofrezcan actuación sobre salud y seguridad mejorada con respecto a y procesamiento de coste más bajo que, las resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas para usar en tales preimpregnados se curan usando una condensación de reacción que libera productos volátiles y agua durante el curado. Esto requiere el uso de curado por prensado con una presión impuesta con el fin de conferir presiones altas (6 bar) para reducir la expansión de grandes vacíos en el laminado durante el curado de la resina. Tales vacíos disminuirían de otro modo las propiedades mecánicas del laminado. Este curado por prensado incrementa el coste del procedimiento. En segundo lugar, la liberación de productos volátiles crea acabados de superficie malos que requieren rellenado y recubrimiento significativos de los componentes curados a un coste adicional sustancial. La liberación de los componentes volátiles y de los disolventes, también da como resultado la necesidad de tomar precauciones de seguridad y salud específicas cuando se usan tales resinas fenólicas.

Las torres de perforación de plataformas petrolíferas y de gas tienen requerimientos de instalación de paneles de protección de explosión ligeros. Estos son típicamente paneles en sándwich de compuestos. Preimpregnados fenólicos conocidos se usan a menudo en estas aplicaciones. Sin embargo; están limitados en su aplicación en estructuras primarias debido a sus propiedades de tenacidad y resistencia relativas malas.

El uso de materiales compuestos en construcción civil ofrece gran libertad según las estructuras que pueden

construirse. Formas más complejas, más grandes que no son posibles con materiales de construcción tradicionales se forman fácilmente con materiales compuestos. Debido a propiedades de fuego, humo y toxicidad relativas malas comparadas con las de materiales tales como hormigón y acero, el uso de materiales compuestos en estas aplicaciones está limitado. Se pueden usar paneles de compuestos fenólicos; sin embargo, sufren de propiedades mecánicas malas que limitan su uso en estructuras primarias.

Resinas epoxídicas curadas por adición se conocen bien en la industria de los materiales compuestos por ofrecer propiedades mecánicas excelentes y propiedades de salud y seguridad buenas. Son, sin embargo, materiales intrínsecamente inflamables y cuando se usan sin modificarse, no son adecuados para aplicaciones donde se requieren propiedades relacionadas con el fuego, el humo y la toxicidad. Esto ha mermado su uso en la industria aeroespacial, en particular para componentes de interior.

Los epóxidos se han modificado comúnmente con halógenos (tales como bromo y cloro) con el fin de conferir propiedades ignífugas a la matriz curada. Las dos desventajas principales para esta aproximación son la alta toxicidad del humo durante la combustión y las características de seguridad y salud malas asociadas con el material tanto en el estado no curado como en el estado curado.

Los inventores presentes han abordado estos problemas de materiales compuestos conocidos y se han fijado como objetivo proporcionar materiales compuestos reforzados por fibras ignífugas y preimpregnados para ello, que puedan presentar propiedades ignífugas buenas en combinación con buenas propiedades mecánicas y en conjunción con procesabilidad buena, con respecto a coste y a consideraciones de salud y seguridad.

La presente invención de acuerdo con ello proporciona un preimpregnado para la fabricación de un material compuesto reforzado por fibras, comprendiendo el preimpregnado:

i. una matriz de resinas epoxi, que comprende:

a. al menos una resina no halogenada que contiene epóxido que se ha modificado químicamente con al menos una molécula que contiene un nitrógeno -y/o fósforo- que se ha hecho reaccionar químicamente con la molécula que contiene epóxido;

b. al menos un aditivo de tenacidad que comprende un material elastomérico o termoplástico que se hace reaccionar químicamente con al menos una resina que contiene epóxido;

c. al menos una carga mineral para proporcionar capacidad ignífuga; y

d. al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido; y

ii. un refuerzo fibroso impregnado al menos parcialmente por la matriz de resina epoxi.

Preferentemente, el al menos un aditivo de tenacidad comprende la combinación del material elastómero que se hace reaccionar químicamente con la al menos una resina que contiene epóxido y el material termoplástico que se hace reaccionar químicamente con la al menos una resina que contiene epóxido.

Preferentemente, la molécula que contiene epóxido se ha hecho reaccionar químicamente con un derivado de ácido fosfínico. El derivado de ácido fosfínico puede comprender dihidro-oxa-fosfa-fenantreno-óxido (DOPO). La resina que contiene epóxido puede comprender del 2 al 10 % en peso de fósforo añadido, en base al peso de la resina que contiene epóxido que contiene fósforo. La resina que contiene epóxido que comprende fósforo puede comprender del 24 al 44 % en peso de la matriz de resina.

Preferentemente, el al menos un aditivo de tenacidad comprende del 3 al 30 % en peso, en base al peso de la matriz de resina. El al menos un aditivo de tenacidad puede comprender, como el material elastómero, un caucho con terminación difuncional que se hace reaccionar con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido. El caucho con terminación difuncional puede ser un caucho con terminación carboxilo, por ejemplo un caucho de butadieno acrilonitrilo con terminación carboxilo. El caucho con terminación difuncional puede comprender del 1 al 15 % en peso de la matriz de resina.

El al menos un aditivo de tenacidad puede comprender adicionalmente o alternativamente un éter polihidroxi como el material termoplástico. El éter polihidroxi puede comprender del 2 al 15 % en peso, del peso de la matriz de resina.

El al menos un aditivo de tenacidad puede comprender adicionalmente una dispersión de caucho por toda la matriz de resina. La dispersión de caucho puede comprender del 3 al 15 % en peso, del peso de la matriz de resina.

Deseablemente, el al menos un aditivo de tenacidad comprende la combinación de un caucho con terminación difuncional, como el material elastómero, hecho reaccionar químicamente con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido, un éter polihidroxi hecho reaccionar químicamente con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido y una dispersión de caucho por toda la matriz de resina.

Preferentemente, la al menos una carga mineral comprende al menos una carga mineral ignífuga y al menos una carga

mineral supresora del humo. La al menos una carga mineral ignífuga puede comprender polifosfato de amonio. El al menos un mineral ignífugo puede estar presente en una cantidad del 15 al 30 % en peso del peso de la matriz de resina. La al menos una carga mineral supresora de humo puede comprender borato de cinc. El al menos un mineral supresor de humo puede estar presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso del peso de la matriz de resina.

- 5 Preferentemente, el al menos un catalizador comprende catalizadores plurales, teniendo cada uno un intervalo de temperatura de curado respectiva y los intervalos de temperatura plurales solapan para proporcionar un intervalo de temperatura de curado acumulativo más amplio para la resina que contiene epóxido. Típicamente, el al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido comprende dicianamida. El al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido puede comprender adicionalmente un catalizador para reducir la temperatura de curado de dicianamida. El al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido puede comprender adicionalmente un agente de curado basado en imidazol.

El preimpregnado puede comprender adicionalmente al menos un agente suspensor para la al menos una carga mineral. El al menos un agente suspensor puede comprender dióxido de silicio amorfo. El al menos un agente suspensor puede estar presente en una cantidad del 0,1 al 1,5 % en peso del peso de la matriz de resina.

- 15 La presente invención también proporciona material compuesto reforzado por fibras producido a partir del preimpregnado de la presente invención y a tal material compuesto reforzado por fibras adherido por la matriz de la resina epoxi a un material de núcleo, por ejemplo un material de núcleo en panal.

Se describirán ahora realizaciones de la presente invención en mayor detalle solo a modo de ejemplo.

- 20 La presente invención se fundamenta en el hallazgo por los inventores presentes de que una resina que contiene epóxido se puede modificar para proporcionar la combinación de propiedades ignífugas y propiedades estructurales, conjuntamente con buena procesabilidad y coste.

- 25 En desarrollar el material compuesto de fibras de la presente invención, los inventores presentes pretenden emplear una resina epoxídica como la resina matriz para el material compuesto. En un desarrollo inicial, la resina epoxídica usada en esta invención se modificó químicamente con una molécula que contiene fósforo con el fin de conferir capacidad ignífuga mejorada sin la liberación de niveles altos de humo tóxico o lixiviación de halógenos durante el procesamiento/la vida útil normal. Una adición tal de una molécula que contiene fósforo con el fin de conferir capacidad ignífuga mejorada se conoce en la industria electrónica para usar en tableros de circuitos impresos.

Sin embargo, se encontró por los inventores presentes que dos desventajas significativas resultan del uso de tales epóxidos modificados con fósforo.

- 30 Primero, un esqueleto de epóxido modificado por fósforo da como resultado una reducción en tenacidad de las matrices curadas. Esto puede dar como resultado dificultades en usar estos materiales para unir satisfactoriamente a núcleos en panal para construcción de paneles en sándwich según se usa en paneles interiores incorporados en partes interiores de vehículos, tales como partes interiores de aeronaves y trenes. En segundo lugar, las características de liberación de humo, aunque mejoradas según se comparan con una resina epoxídica no modificada, no son de un nivel suficiente para actuar como un reemplazo global para materiales fenólicos para tales aplicaciones de vehículos.

- 40 La resina epoxídica empleada de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención es una resina curada por adición. Por lo tanto no se liberan productos volátiles durante el curado. Según se comparan con resinas curadas por condensación, tales como resinas fenólicas, esto proporciona la ventaja de permitir curarse componentes usando tecnología de bolsas de vacío de bajo coste con costes de renovación y procesamiento significativamente reducidos.

- 45 La resina epoxídica empleada de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención es una resina de matriz modificada por epóxido libre de halógenos y al contrario que los sistemas fenólicos, no contiene fenoles o disolventes residuales. Esto quiere decir que se puede usar en partes interiores de aeronaves tales como conductos del aire acondicionado sin el riesgo de que el fenol tóxico se filtre en el suministro de aire de los pasajeros. Su alta tenacidad facilita su aplicación en instalación de suelos de aeronaves, previamente el dominio de epóxidos halogenados endurecidos, con la ventaja adicional de que la resina de matriz modificada por epóxidos, libre de halógenos, evita los problemas de toxicidad de humos asociados con epóxidos halogenados.

- 50 Las cargas ignífugas se añadieron a la matriz de resina epoxídica empleada de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención para mejorar la liberación de humos y las propiedades de toxicidad de humos de la resina de matriz.

- 55 La presente invención tiene aplicación particular en la fabricación de paneles en sándwich de compuesto multilaminar que comprenden un núcleo central, por ejemplo de un material en panal conocidos por sí mismo en la técnica y dos coberturas más externas opuestas que comprenden material compuesto reforzado con fibras que incorpora una matriz de resina producida de acuerdo con la presente invención.

La matriz de resina debe presentar dos comportamientos principales con el fin de lograr suficiente fuerza de adhesión a un núcleo tal como un núcleo en panel:

- La matriz de resina debe fluir suficientemente durante el curado con el fin de formar suficiente área de contacto con la superficie de celdas de panel para lograr buena adhesión. Aún el flujo debe ser adecuadamente "controlado" para evitar flujo excesivo de resina que da como resultado áreas escasas en resina de recubrimientos de laminado de preimpregnado.
- La matriz debe presentar tenacidad para resistir impactos múltiples durante el servicio y para resistir agrietado de matriz prematuro que resultaría en resistencia a desprendimiento reducida.

Los inventores presentes encuentran que el uso de aditivos de tenacidad convencionales, tales como un caucho de nitrilo dispersado en la matriz de resina, no proporcionaron adhesión suficiente a un núcleo en panel (medido usando un estándar de resistencia a desprendimiento conocido en la técnica, documento EN 2243-3). Se encontró en particular que una combinación de un material termoplástico y un material elastomérico, tal como caucho líquido, hecho reaccionar químicamente en la matriz epoxídica, preferentemente además de la provisión de un caucho de nitrilo dispersado, incrementó la resistencia a desprendimiento de materiales para exceder los requerimientos para paneles de instalación de suelos en el interior de aeronaves.

El polihidroxiéter puede comprender un material termoplástico fenoxi. El termoplástico fenoxi se conoce por conferir propiedades de flujo controladas a una resina de matriz epoxídica debido a su capacidad de formar múltiples enlaces de hidrógeno con la estructura de epóxido. Los termoplásticos fenoxi se dispersan comúnmente en la base de resina epoxídica durante fabricación. Tras el curado, tuvo lugar una fase de separación dando como resultado un epóxido en estado vítreo con dominios termoplásticos. En esta invención, el termoplástico fenoxi se hace reaccionar preferentemente con grupos epóxido disponibles usando un catalizador de trifenilfosfina.

Los diversos componentes de la matriz de resina epoxídica usados de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención se discuten en más detalle más adelante.

Componente epoxídico

La matriz que contiene epóxido comprende como un primer componente una resina que contiene epóxido que se ha modificado químicamente con al menos una de una molécula que contiene nitrógeno y/o fósforo que se ha hecho reaccionar químicamente con la molécula que contiene epóxido y puede comprender adicionalmente constituyentes epoxídicos adicionales.

Las resinas epoxi adecuadas incluyen éteres diglicidilo de bisfenol A, éteres diglicidilo de bisfenol F, resinas de epoxi novolac y éteres de N-glicidilo, ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo alifáticos y cicloalifáticos, éteres de glicidilo de aminofenoles, éteres de glicidilo de cualesquiera fenoles sustituidos y mezclas de los mismos.

Preferentemente, la resina que contiene epóxido es una resina epoxídica no halogenada donde la funcionalidad de epóxido es de 1 a 10. Típicamente, la resina es una resina epoxídica de novolac no halogenada con una funcionalidad epóxido de 2 a 4.

Preferentemente, la molécula que contiene nitrógeno y/o fósforo es un compuesto basado en nitrógeno o en fósforo que se incorpora en la red de resina epoxídica a través de reacción química.

En una realización particularmente preferida, la resina que contiene epóxido es una resina novolac sólida (a temperatura ambiente, 20 grados centígrados) que se hace reaccionar con un derivado de ácido fosfínico, tal como dihidro-oxa-fosfa-fenantreno-óxido (DOPO). Un componente tal proporciona capacidad ignífuga por medio del átomo de fósforo que se hace reaccionar con un "esqueleto" de epóxido. La resina que contiene epóxido puede comprender del 2 al 10 % en peso, típicamente del 3 al 5 % en peso, de fósforo añadido, en base al peso de resina epoxídica que contiene fósforo.

Una resina epoxídica que contiene DOPO está disponible en el comercio a partir de Schill + Seilacher, Hamburgo, Alemania con el nombre comercial Struktol Polydis VP3735.

El primer componente puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad del 24 al 44 %, más típicamente del 31 al 38 %, en base al peso total de la composición resinosa. Si la resina epoxídica que contiene DOPO está presente en una cantidad demasiado baja, la capacidad ignífuga está reducida, mientras que si la resina epoxídica que contiene DOPO está presente en una cantidad demasiado alta, la tenacidad se reduce.

La resina que contiene epóxido puede comprender adicionalmente un diluyente que contiene epóxido.

El diluyente puede ser un diluyente de epóxido trifuncional y se proporciona para reducir la viscosidad de la matriz de resina para permitir procesamiento de adición en caliente, flexibilidad de preimpregnado (cortina) y suficiente preimpregnado hilvanado para permitir facilidad de manejo.

Un diluyente típico es Araldite DY-T disponible en el comercio a partir de Huntsman Advanced Materials. El diluyente

puede estar típicamente en la composición de resina en una cantidad desde el 5 hasta el 15 % en peso en base al peso total de la composición resinosa. Si el diluyente está presente en una cantidad demasiado baja, la viscosidad de la composición de resina puede ser demasiado alta, haciendo difícil elaborar el preimpregnado, mientras que si el diluyente está presente en una cantidad demasiado alta, se reducen las propiedades de resistencia al fuego, al humo y a la toxicidad.

La resina que contiene epóxido puede comprender adicionalmente un vehículo de catalizadores que actúa para ayudar a la incorporación del catalizador latente para la resina epoxídica en la composición. Típicamente, el vehículo catalizador comprende un éter diglicídico de resina líquida de bisfenol F.

Por ejemplo, el vehículo catalizador puede comprender una resina de líquido de bisfenol F disponible con el nombre comercial Epikote 862 de Productos de Realización de Resolución.

El vehículo catalizador puede estar presente típicamente en la composición de resina en una cantidad de hasta el 10 % en peso, en base al peso total de la composición de resina.

Componente de agente catalizador/de curado

La resina que contiene epóxido adicional comprende como un segundo componente un catalizador o agente de curado adecuado para curar resinas epoxídicas, opcionalmente conjuntamente con al menos un aditivo catalizador o modificador. Se puede usar cualquier catalizador adecuado. El catalizador se seleccionará para corresponder a la resina usada. El catalizador se puede acelerar. El catalizador o agente de curado puede seleccionarse típicamente a partir de una diciandiamida, sulfanilamida, urona, urea, imidazol, amina, complejo de boro halogenado, anhídrido, base de Lewis, novolac fenólico o un compuesto que contiene nitrógeno. Se pueden curar agentes de curado latente tales como diciandiamida, femurona e imidazol. Aceleradores adecuados incluyen diurón, monurón, fenurón, clortolurón, bis-urea de diisocianato de tolueno y otros homólogos sustituidos.

Típicamente, el catalizador de curado para la resina que contiene epóxido es diciandiamida, estando lo más preferentemente en forma micronizada y un catalizador tal está disponible en el comercio con el nombre comercial Amicure CG1200E de Air Products Inc..

El primer componente puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad del 1 al 15 %, más típicamente del 2 al 6 %, en base al peso total de la composición resinosa. Una cantidad demasiado baja del catalizador de curado puede causar un curado reducido del material resinoso mientras que una cantidad demasiado alta puede causar un curado excesivamente exotérmico.

El catalizador de curado puede combinarse con un aditivo catalizador adicional para reducir la energía de activación y así la temperatura de curado, del catalizador de curado primaria tal como diciandiamida. Un aditivo tal puede comprender urona, disponible en el comercio con el nombre comercial Amicure UR-S de Air Products Inc..

Un aditivo tal puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad de hasta el 15 %, más típicamente del 1 al 4 %, en base al peso total de la composición resinosa. Una cantidad baja del aditivo del catalizador adicional puede causar una velocidad de curado reducida y/o una temperatura de curado reducida del material resinoso, mientras que una cantidad demasiado alta puede causar propiedades de resistencia al fuego, al humo y a la toxicidad reducidas.

El catalizador de curado puede combinarse aún adicionalmente con un catalizador basado en imidazol aditivo adicional o agente de curado adicional proporcionado para reducir adicionalmente la energía de activación y así la temperatura de curado, de la urona. Además, se ha demostrado que los enlaces C=N presentes en imidazol mejoran las propiedades ignífugas de la resina-epóxido curada resultante comparada con otros catalizadores. Un catalizador basado en imidazol tal de agente de curado está disponible en el comercio con el nombre comercial 2MZ-Azine-S de Shikoku, Japón.

El catalizador o agente de curado basado en imidazol puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad de hasta el 15 % en peso, más típicamente del 1 al 4 % en peso, en base al peso total de la composición resinosa. Una cantidad baja del catalizador basado en imidazol o del agente de curado puede causar una velocidad de curado reducida y/o temperatura de curado reducida, mientras que una cantidad demasiado alta puede causar un curado excesivamente exotérmico.

Aditivo(s) de tenacidad

La resina que contiene epóxido puede comprender adicionalmente al menos un aditivo de tenacidad que comprende un elastómero y/o un termoplástico que tiene una molécula capaz de reaccionar con la molécula de epóxido tal como para unirse químicamente como un co-monómero en la matriz de resina epoxídica. El al menos un aditivo de tenacidad se proporciona para incrementar el hilvanado del preimpregnado y para potenciar la tenacidad de la resina curada.

El elastómero preferentemente comprende cauchos de acrilato (copolímeros dibloque y tribloque), cauchos de nitrilo, cauchos de polibutadieno, cauchos de estireno butadieno, cauchos de silicona, cauchos polisulfuro o partículas de

núcleo-cáscara (cuyo núcleo es un elastómero según se define anteriormente). El elastómero está típicamente fabricado al menos parcialmente con un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C. El elastómero preferentemente contiene grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos funcionalizados epoxi y es preferentemente difuncional. Preferentemente el elastómero será un copolímero de acrilonitrilo funcionalizado de bajo peso molecular (por ejemplo Hypro™, Emerald Performance Materials) o de alto peso molecular (por ejemplo Nipol® NBRs, Zeon Chemicals), o una combinación de los mismos.

Ejemplos del elastómero gomoso son, por ejemplo, un caucho de dieno tal como polibutadieno, copolímero de éster del ácido butadieno-acrílico o copolímero de éster del ácido butadieno-metacrílico, un caucho acrílico, un caucho de etileno-propileno, un caucho de siloxano y similares. Es preferible tener grupos finales funcionalizados tales como terminaciones carboxilo para permitir la reacción con la matriz de epóxido. Estos pueden usarse solos o en mezcla de los mismos. Un aditivo de tenacidad de caucho particularmente preferido comprende un caucho de butadieno acrilonitrilo terminado en carboxilo.

Un aditivo de tenacidad adecuado comprende un caucho de butadieno de nitrilo dispersado en resina epoxídica de bisfenol F líquida, conteniendo la dispersión caucho de butadieno de nitrilo al 5 % en peso en base al peso de la dispersión, que está disponible en el comercio a partir de Schill + Seilacher, Hamburgo, Alemania con el nombre comercial Struktol Polydis VP3693.

Un caucho de butadieno de nitrilo tal puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad del 1 al 15 %, más típicamente del 2 al 10 %, en base al peso total de la composición resinosa. Si el aditivo de tenacidad está presente en una cantidad demasiado baja, la composición resinosa puede presentar hilvanado y tenacidad reducidos, mientras que si el aditivo de tenacidad está presente en una cantidad demasiado alta, las propiedades de resistencia a fuego, humo y toxicidad se pueden reducir.

El aditivo de tenacidad puede comprender adicional o alternativamente un caucho de acrilonitrilo butadieno terminado en carboxilo.

Un caucho de acrilonitrilo butadieno terminado en carboxilo típico se vende con el nombre comercial CTBN 1300x13 que está disponible en el comercio a partir de Noveon, Ohio, EE.UU.

El caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad del 1 al 15 %, más típicamente del 2,5 al 5 %, en base al peso total de la composición resinosa. Si el caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo está presente en una cantidad demasiado baja, la composición resinosa puede presentar tenacidad reducida y adhesión mala, por ejemplo a un núcleo, mientras que si el caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo está presente en una cantidad demasiado alta, las propiedades de resistencia a fuego, humo y toxicidad se pueden reducir.

Un aditivo de tenacidad preferido adicional comprende una resina termoplástica que se disuelve completamente en la matriz de resina epoxídica no curada. La resina termoplástica usada en la invención comprende un termoplástico manipulado de alto peso molecular funcionalizado, tal como un poliéster, una poliamida, una poliaramida, un poliarilato, un policarbonato, un polihidroxiéter, una poliimida, una poliéter imida, una poliamida imida, policetona, polieteretercetona, poliuretano, poliurea, poliariléter, poliarilsulfuro, u óxido de polifenileno y similares. Los grupos funcionales pueden estar presentes como un extremo de cadena o como grupos pendientes, o de ambas formas y su naturaleza química puede ser carboxil-, amino-, epoxi-, hidroxil- y similares, con una preferencia por los grupos funcionales que reaccionan más probablemente con moléculas epoxi-funcionalizadas.

Los termoplásticos adecuados tienen resistencia a fallar alta y temperaturas de transición vítrea por encima de 150 °C, preferentemente por encima de 200 °C. El termoplástico puede comprender una poliimida, un poliéster de imida (PEI), una polietersulfona (PES), una polisulfona, una poliéter cetona, una poliéter éter cetona (PEEK), una poliamida, una poliamidaimida, un poli(éter de hidroxilo) o similares. Las resinas termoplásticas preferidas comprenden polihidroxiéteres (resinas fenoxi). Lo más preferentemente el termoplástico será una poliéter éter cetona, abreviada PEEK (ICI), un poli(éter de hidroxilo), por ejemplo Fenoxi (InChem), una poliimida, por ejemplo, KAPTON® (DuPont), o una poliéter imida, por ejemplo, ULTEM® (General Electric). Un termoplástico tal, por ejemplo, a poli(éter de hidroxilo), un termoplástico fenoxi, puede funcionar para controlar, en particular para reducir, el flujo de la matriz de resina a temperaturas elevadas durante el curado de resina y para incrementar la tenacidad del material y la adhesión de la matriz de resina a capas estructurales adicionales, por ejemplo un núcleo de espuma de un material compuesto multilaminar. El termoplástico fenoxi se hace reaccionar típicamente con los grupos funcionales epóxido de la resina usando catalizador trifenilfosfina (TPP) durante la fabricación de la matriz de resina que contiene epóxido.

La resina termoplástica, típicamente fenoxi, puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad del 2 al 15 % en peso, más típicamente del 5 al 10 % en peso, en base al peso total de la composición resinosa. Si el termoplástico fenoxi está presente en una cantidad demasiado baja, la composición resinosa puede presentar flujo alto y adhesión mala, por ejemplo a un núcleo, mientras que si el termoplástico fenoxi está presente en una cantidad demasiado alta, las propiedades de resistencia a fuego, humo y toxicidad pueden reducirse y la viscosidad puede ser demasiado alta.

Un termoplástico fenoxi aceptable está disponible en el comercio de InChem Corp, Rock Hill, EE.UU., con el nombre

comercial PKHP-200.

5 Cuando el caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo y el termoplástico fenoxi están presentes, se proporciona un catalizador adecuado para promoción de la reacción entre grupos funcionales alcohol con grupos funcionales epóxido y grupos funcionales de ácido carboxílico con grupos funcionales epóxido. Un catalizador tal es, por ejemplo, trifenilfosfina (TPP), que se usa para hacer reaccionar el caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo y el termoplástico fenoxi a epóxido durante la fabricación de resina.

Cargas ignífugas/supresoras de humo

10 Un componente adicional de la resina que contiene epóxido comprende cargas usadas para promover la capacidad ignífuga y/o para reducir generación de humo, opacidad de humo o toxicidad de humo. Tales cargas se pueden seleccionar de, por ejemplo, al menos uno de borato de cinc, cianurato de melamina, fósforo rojo o amarillo, trihidróxido de aluminio (trihidrato de aluminio), y/o polifosfato de amonio.

15 Opcionalmente, tales cargas se dispersan de forma homogénea por toda la matriz de resina. Sin embargo, la dispersión puede alternativamente ser heterogénea, por ejemplo estar presente en capas de superficie. Muchas mejoras en propiedades no requieren tal dispersión homogénea y así esto puede dar como resultado un material que así bien está sobremanipulado o bien, a la inversa, está reducido en una o más propiedades diferentes.

Algunos ignífugos son, por ejemplo, los iproductos gnífugos suministrados por Albermarl Corporation con el nombre comercial Martinal y con los nombres de producto OL-111/LE, OL-107/LE y OL-104/LE y el producto ignífugo suministrado por Borax Europe Limited con el nombre comercial Firebrake ZB.

20 La carga mineral ignífuga es típicamente polifosfato de amonio, disponible por ejemplo con el nombre comercial Exolit AP 422 de Clariant, Leeds, Reino Unido.

25 La carga mineral ignífuga, tal como polifosfato de amonio, típicamente puede estar presente en la composición de resina en una cantidad del 15 al 30 %, más típicamente del 20 al 25 % en peso, en base al peso total de la composición resinosa. Si la carga mineral ignífuga está presente en una cantidad demasiado alta, la composición de resina puede presentar viscosidad alta, tenacidad reducida y adhesión mala, por ejemplo a un núcleo, mientras que si el caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo está presente en una cantidad demasiado alta, las propiedades de resistencia a fuego, humo y toxicidad se pueden reducir.

La carga mineral supresora de humo es típicamente borato de cinc, disponible en el comercio con el nombre comercial Firebrake ZB.

30 La carga mineral supresora de humo, tal como borato de cinc, típicamente puede estar presente en la composición de resina en una cantidad del 1 al 10 % en peso, más típicamente del 2,5 al 5 % en peso, en base al peso total de la composición de resina. Si la carga mineral supresora de humo está presente en una cantidad demasiado alta, la composición de resina puede presentar viscosidad alta, tenacidad reducida y adhesión mala, por ejemplo a un núcleo, mientras que si la carga mineral supresora de humo está presente en una cantidad demasiado alta, las propiedades de resistencia a fuego, humo y toxicidad se pueden reducir.

35 Las cargas minerales pueden proporcionarse conjuntamente con un aditivo de dispersión de cargas para ayudar a la humectación y dispersión de cargas durante la fabricación de la resina de matriz. Un aditivo de dispersión de cargas tal está disponible en el comercio con el nombre comercial BYK W980 de BYK Chemie, Wesel, Alemania. El aditivo de dispersión de carga puede estar presente típicamente en la composición de resina en una cantidad de hasta el 1 % en base al peso total de la composición de resina.

Aditivos adicionales

La resina de matriz que contiene epóxido puede comprender aditivos adicionales conocidos en la técnica para mejorar el procesamiento o las propiedades de las resinas.

45 En particular, se puede proporcionar un aditivo suspensor para controlar el flujo de resina durante el curado de resina, por ejemplo durante el curado para adherir la matriz de resina a un núcleo. Además, un aditivo tal puede evitar la sedimentación de partículas de polvo, tal como las cargas supresoras ignífugas y supresoras de humo, en la formulación resinosa durante el almacenamiento/procesamiento. Un aditivo suspensor típico comprende dióxido de silicio amorfo, lo más típicamente sílice hidrófoba ahumada, por ejemplo disponible con el nombre comercial Cabot TS-720.

50 El aditivo suspensor puede estar presente típicamente en la composición resinosa en una cantidad del 0,1 al 1,5 % en peso, más típicamente del 0,3 al 0,5 % en peso, en base al peso total de la composición resinosa. Si el aditivo suspensor está presente en una cantidad demasiado baja, la composición de resina puede presentar flujo alto y adhesión mala, por ejemplo a un núcleo, mientras que si el aditivo de tenacidad está presente en una cantidad demasiado alta, las propiedades reológicas (es decir, viscosidad) pueden ser demasiado altas.

El refuerzo fibroso puede comprender uno o más materiales tales como fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de

carbono, o fibra de carbono basada en PAN o en brea.

La resina de matriz que contiene epóxido modificada usada en los preimpregnados y en los materiales compuestos de la presente invención tiene aplicación particular para usar para construcción de panel interior para aplicaciones de transporte de masas donde es necesario un requerimiento de fuego, humo y toxicidad. Los materiales compuestos fabricados usando una resina tal pueden proporcionar ventajas significativas sobre las resinas conocidas discutidas anteriormente, tales como fenólicas, de éster de cianato, de SMC, de vinil-éster modificada y de epóxidos halogenados que se han usado en el pasado para estas aplicaciones. Esto se muestra en la Tabla 2 a continuación para la resina de matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de la presente invención:

Tabla 2 - Propiedades del material usado en la presente invención

Capacidad ignífuga	Densidad del humo	Toxicidad del humo	Propiedades mecánicas	Facilidad de procesamiento	Salud y seguridad	Coste
Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Medio

La resina de matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de la presente invención tiene aplicación particular en un número de aplicaciones.

El uso de matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de esta invención en el campo de torres de perforación de plataformas petrolíferas y de gas puede proporcionar paneles de protección de blindajes ligeros que tienen una construcción de peso más ligero con actuación de blindaje mejorada comparada en comparación con paneles fenólicos conocidos, explicados anteriormente.

La resina de matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de la presente invención se puede usar en aplicaciones estructurales donde se requiere actuación de fuego, humo y toxicidad que es similar a materiales fenólicos aún con propiedades mecánicas grandemente incrementadas. Ventajas adicionales incluyen facilidad de procesamiento y remozado reducido lo que permite reducciones en coste sustanciales especialmente en estructuras civiles grandes. Los paneles fenólicos tienden a ser marrones oscuros en color y así se pintan comúnmente para lograr el color del componente deseado. Pueden ocurrir problemas durante el servicio con lo que si el material se araña; el color base del producto fenólico llega a ser altamente visible. La matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de la presente invención puede ser de color blanco lo que reduce el impacto visual de tal arañazo durante el uso.

La resina de matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de la presente invención puede proporcionar un número de beneficios técnicos comparada con preimpregnados y materiales compuestos conocidos que tienen resistencia al fuego y/o resistencia al humo. En particular, se pueden proporcionar de acuerdo con la presente invención:

- Una alternativa libre de fenol a los preimpregnados fenólicos.
- No se liberan productos volátiles durante el curado - propiedades mecánicas mejoradas.
- No requiere mecanizado de prensa de alta presión para procesar, puede usar tecnología de bolsas de vacío de alta presión.
- El acabado de superficie de alta calidad "directamente de los útiles de trabajo" - no requiere remozado caro y consumidor de tiempo
- Color pálido - requiere menos revestimiento de superficie para lograr la estética deseada y resultados en longevidad incrementada durante la operación (es decir arañazos etc. son menos visibles).

El material epóxido modificado producido de acuerdo con la presente invención se puede usar por elaboraciones de preimpregnados de compuestos para usar en un amplio intervalo de aplicaciones ignífugas. El preimpregnado ofrecería una alternativa única a un amplio intervalo de materiales ignífugos existentes incluyendo (pero no limitado a) productos fenólicos, epóxidos halogenados y ésteres de cianato pero con ventajas significativas de la combinación de las propiedades ignífugas, de humo y de toxicidad (FST) mejoradas y propiedades mecánicas, conjuntamente con procesamiento de resinas bueno.

Ejemplos

La resina de matriz que contiene epóxido de las realizaciones preferidas de la presente invención está ilustrada adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

El desarrollo de la resina de matriz que contiene epóxidos de la presente invención requirió la determinación de tres parámetros discretos esenciales para proporcionar un preimpregnado que tiene propiedades estructurales altas,

- representadas por fuerza de despegue, alta capacidad ignífuga, supresión de humo alta y toxicidad baja. Además de cumplir estos criterios de actuación, fue necesario asegurar que la resina de matriz que contiene epóxido era adecuada para fabricación usando procedimientos de impregnación de adición en caliente (impregnación no disolvente). Para medir comparativamente la resina de matriz que contiene epóxido frente a estándares industriales actuales, la resina se puso a prueba para determinar que tenía propiedades térmicas, mecánicas y de manejo que se adhieren a la especificación establecida por Airbus Industries, Toulouse, Francia para materiales FST de interior, en particular (norma AIMS 05-10-034-01).

Ejemplo 1

- La capacidad ignífuga de una resina de preimpregnado de acuerdo con la presente invención se puso a prueba en el laboratorio para propiedades ignífugas. Se usó un calorímetro de cono para toda realización de pruebas en el laboratorio de acuerdo con la norma ISO 5660-1. Además, se puso a prueba material de lote piloto para las partes 6 y 7 de la norma BS476.

Diversas muestras de resina epoxídica que tienen la siguiente composición/los siguientes aditivos se pusieron a prueba de acuerdo con un número de pruebas de FST estándar de la industria.

- La Duración de la combustión (en segundos) se midió de acuerdo con la norma UL94, como se midieron el tiempo de ignición (s), la velocidad máxima de liberación de calor (kWm^{-2}), el calor total liberado (MJm^{-2}) y la emisión de humo (MWkg^{-1}). Los resultados se muestran en Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Parámetro	Resultados de FST				
	Norma UL94	Norma ISO 5660-1	Norma ISO 5660-1	Norma ISO 5660-1	Norma ISO 5660-1
	Duración/duraciones de la combustión	Tiempo para ignición/igniciones	Velocidad pico de liberación de calor (kWm^{-2})	Calor total liberado (MJm^{-2})	Parámetro de humo (MWkg^{-1})
DGEBA (resina de matriz de preimpregnado basada en bisfenol A, no modificada)	>50 s	No probado	No probado	No probado	No probado
DGEBA (resina de matriz de preimpregnado basada en bisfenol F, no modificada)	20-30 s	No probado	No probado	No probado	No probado
Compuesto de epóxido modificado de fósforo (DOPO) añadido a resina de matriz de preimpregnado basada en bisfenol F	0-3 s	37 s	177	25	234
Carga mineral añadida a resina de matriz de preimpregnado basada en bisfenol F basado en DOPO	0 s	46 s	170	24	107
Agentes de curado de imidazol usados para sustituir (en parte) catálisis de curado de urona/dicianamina en resina de matriz de preimpregnados basada en bisfenol F basado en DOPO (Ejemplo 1)	0 s	51 s	175	23	105

- A partir de la tabla puede verse que se encontró que la resina epoxídica de bisfenol F proporcionó realización de FST mejorada comparada con resina epoxídica de bisfenol A, aunque ninguna fue aceptable. Además, la adición del compuesto DOPO se hizo reaccionar químicamente con el epóxido de bisfenol F, mejoró significativamente la actuación de FST. Una concentración que se incrementa de DOPO-resina se encuentra que da como resultado propiedades de FST mejoradas, pero a una velocidad de curado más lenta y con propiedades mecánicas reducidas, particularmente la tenacidad. La adición adicional de cargas minerales a la resina de bisfenol F modificada con DOPO

dio como resultado que se incrementaron el comportamiento frente a la liberación de humo y el comportamiento frente al fuego. La adición aún adicional de un agente de curado de imidazol usado para sustituir (en parte) catalizadores de curado de urona/diciandiamida dio como resultado que se redujeron la temperatura de curado y el tiempo de curado y que se incrementaron las propiedades de FST.

5 La resina de matriz de Ejemplo 1 comprendió:

i 31 al 38 % en peso de una resina epoxídica de bisfenol F no halogenada donde la funcionalidad de epóxido es de 2 a 4, siendo la resina que contiene epóxido un sólido (a temperatura ambiente, 20 grados centígrados) y se hizo reaccionar con un derivado de ácido fosfínico, en particular dihidro-oxa-fosfafenantreno-óxido (DOPO) de tal forma que tenga del 3 al 5 % en peso de fósforo añadido, en base al peso de la resina epoxídica que contiene fósforo.

10 ii 5 al 15 % en peso de un diluyente de epóxido trifuncional

iii hasta el 10 % en peso de un vehículo catalizador que comprende un éter diglicídico de resina líquida de bisfenol F.

iv 2 al 6 % en peso de diciandiamida, en forma micronizada, como un catalizador de curado de resina primaria

15 v 1 al 4 % en peso de urona como un aditivo catalizador adicional para reducir energía de activación de catalizador primario

vi 1 al 4 % en peso de un aditivo catalizador basado en imidazol para reducir adicionalmente la energía de activación de catalizador primaria y para mejorar las propiedades ignífugas

20 vii 7 al 10 % en peso de un caucho de nitrilo butadieno dispersado en resina epoxídica de bisfenol F líquido, conteniendo la dispersión caucho de nitrilo butadieno al 5 % en peso en base al peso de la dispersión como un aditivo de tenacidad

viii 2,5 al 5 % en peso de un caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo como un aditivo de tenacidad, hecho reaccionar con la resina epoxídica usando un catalizador de trifenilfosfina (TPP) durante la fabricación de resina.

25 ix 5 al 10 % en peso de una resina de éter polihidroalílico (una resina fenoxi) como un aditivo de tenacidad, hecho reaccionar con la resina epoxídica usando un catalizador de trifenilfosfina (TPP) durante la fabricación de resina.

x 20 al 25 % en peso de polifosfato de amonio como una carga mineral ignífuga

xi 2,5 al 5 % en peso de un borato de cinc como una carga mineral supresora de humo

xii hasta el 1 % en peso de un aditivo de dispersión de cargas

xiii 0,3 al 0,5 % en peso de sílice hidrófoba ahumada como un aditivo suspensor.

30 Esta resina de Ejemplo 1 se puso a prueba de forma correspondiente y los resultados se muestran también en la Tabla 3.

La resina de Ejemplo 1 se puso a prueba adicionalmente para liberación de humo (usando FAR/CS 25.853 estándar) y toxicidad de humo (usando ABD 0031 estándar). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Toxicidad según la norma ABD 0031 (4 minutos en llamas)						Emisión de humos según la norma FAR/CS 25.853				
HCN	CO	NO/NO ₂	SO ₂ /H ₂ S	HF	HCl	1 min	1,5 min	2 min	3 min	4 min
1	47	11	0	0	1	8	13	17,3	25,3	33

35 Diversas composiciones de resina, incluyendo la del Ejemplo 1, se pusieron a prueba para determinar su adhesión a un núcleo para usar en elaborar un panel de sándwich que comprende una capa de núcleo entre coberturas más externas opuestas de material compuesto reforzado con fibras. El núcleo usado fue un núcleo en panel que tiene una estructura bien conocida en la técnica y en particular estuvo compuesta de Nomex™. En particular, cada cobertura más externa comprende un laminado de cobertura doble en el que las dos coberturas del laminado de cobertura doble se curaron conjuntamente sin el uso de una resina de matriz adhesiva separada usando una prensa calentada ajustada a una presión de 6 bar durante una hora a 140 °C.

40

La fuerza de despegue de la unión adhesiva entre la resina de matriz que contiene epóxido curado y la superficie del

núcleo se puso a prueba de acuerdo con el estándar de prueba de la norma EN 2243-3.

Una resina de matriz no de caucho/de epóxido endurecido termoplástico de suficiente reología para evitar exceso de sangrado durante el curado en el núcleo en panel encuentra los requerimientos para fuerza de despegue (norma EN 2243-3). Sin embargo, se encontró que la adición de epóxido modificado con fósforo (DOPO) causó que se redujo la fuerza de desprendimiento, incrementándose la reducción al incrementarse la concentración de DOPO. Fue necesario por lo tanto para endurecer la resina de matriz incrementar la fuerza de desprendimiento manteniendo aún un nivel suficiente de epóxido modificado con fósforo para asegurar que se cumplieron los requerimientos de FST.

Se emplearon diversos aditivos de tenacidad. La resina de Ejemplo 1 contiene, como aditivos de tenacidad, un caucho de butadieno de nitrilo disuelto en la resina epoxídica, un caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo curado conjuntamente con la resina epoxídica tal como para reaccionar químicamente con ella, resina de polihidroxietér (una resina fenoxi) disuelta en la resina epoxídica tal como para reaccionar químicamente con ella y sílice ahumada dispersada mecánicamente antes del curado del epóxido. El nivel de DOPO se seleccionó tal como para retener la combinación de propiedades de FST elevadas (que se incrementan con el contenido el DOPO) como se discute anteriormente, con fuerza de desprendimiento alta (que disminuye con contenido en DOPO creciente).

Se encontró que el Ejemplo 1 tiene una fuerza de desprendimiento de más de 240 N/75 mm.

La Tabla 5 dada a continuación muestra los procedimientos puestos a prueba y sus resultados de desprendimiento:

Tabla 5

Aditivo(s) de tenacidad	Procedimiento de fabricación	Fuerza de despegue (N/75 mm)	Comentarios
Caucho de cáscara de núcleo acrílico	Material dispersado mecánicamente anterior a curado	Demasiado bajo para ponerse a prueba	
Aditivo(s) de tenacidad	Procedimiento de fabricación	Fuerza de despegue (N/75 mm)	Comentarios
Sílice ahumada	Sílice mecánicamente dispersada antes de curado	Demasiado bajo para ponerse a prueba	Sílice ahumada usada para conferir control de flujo.
Termoplástico de poliéter sulfona (PES)	Dispersado mecánicamente y disuelto en matriz		
Butadieno-acrilonitrilo con terminación carboxilo (CTBN)	Hecho reaccionar con la matriz epóxido		
Termoplástico fenoxi	Dispersado mecánicamente		
Caucho de butadieno de nitrilo (NBR)	Dispersado mecánicamente		
Nivel reducido de DOPO (VP3735)	Dispersión Mecánica	Variable	La resistencia a desprendimiento se incrementa proporcionalmente con nivel de DOPO decreciente.

Combinaciones de los aditivos de tenacidad anteriores se pusieron a prueba y se muestran en la Tabla 6 dada a continuación:

Tabla 6 - Aditivos de combinación - Realización de prueba de desprendimiento (prueba de laboratorio)

Formulaciones	Caucho "cáscara núcleo"	de Silice ahumada	PES	CTBN	Termoplástico fenoxi	NBR	Resultado de fuerza de despegue
Formulación 1	✓ Dispersado	✓	Dispersada				Demasiado bajo
Formulación 2	✓ Dispersado	✓	Dispersada			✓ Dispersado	Demasiado bajo
Formulación 3		✓	Dispersada	✓ Disuelto y dispersado	✓ Disuelto		60 N/75 mm
Formulación 4				✓ Disuelto y dispersado	✓ Disuelto		50 N/75 mm
Formulación 5				✓ Disuelto y dispersado	✓ Disuelto	✓ Disuelto	40 N/75 mm
Formulación 6		✓	Dispersada	✓ Disuelto y dispersado	✓ Disuelto	✓ Disuelto	40 N/75 mm
Formulación 7		✓	Dispersada	✓ Hecho reaccionar con matriz epóxido	✓ Disuelto y hecho reaccionar con matriz epóxido	✓ Disuelto	> 240 N/75 mm
Formulación 8		✓	Dispersada		✓ Disuelto	✓ Disuelto	30-40 N/75 mm
Formulación 9		✓	Dispersada	✓ Hecho reaccionar con matriz epóxido	✓ Disuelto		70N/75 mm
Formulación 10	Sin DOPO (VP3735) en resina de matriz	✓	Dispersada	✓ Disuelto y dispersado	✓ Disuelto	✓ Disuelto	165N/75 mm

La formulación 7 comprendió aquella del Ejemplo 1 y proporcionó fuerza de desprendimiento incrementada significativamente. La fuerza de desprendimiento fue mayor que aquella de formulación 10 en la que la matriz epóxido no contenía nada de DOPO y así proporcionó propiedades de fuego, humo y toxicidad (FST) reducidos.

- 5 Se prepararon formulaciones adicionales como se muestra en la Tabla 7. Estas contenían no solo aditivos de tenacidad como se indica sino también un borato de cinc (ZB) de carga mineral supresora de humo y un polifosfato de amonio (APP) de carga mineral ignífuga.

Tabla 7

Formulación	% de fósforo "hecho reaccionar"	Sílice ahumada	PES	CTBN	Termoplástico fenoxi	NBR	ZB	APP	Resistencia a desprendimiento (N/75 mm)
Formulación 11	1,46	0,5	0	6	7	0,5	4	25,5	233
Formulación 12	1,68	0,5	3,5	0	3,6	0	4	24	135
Formulación 13	1,40	0,5	0	9,1	7	0,5	4	25,5	78
Formulación 14	1,36	0,5	0	4,3	7,1	0,5	4	24	206
Formulación 15	1,68	0,5	3,6	0	5,0	0	4	23,5	52
Formulación 16	0	0,5	0	5,1	8,0	0,48	4	23,0	165

- 10 Para formulaciones 11 y 14, el termoplástico fenoxi y el caucho CTBN se hicieron reaccionar químicamente con la resina epoxídica durante la fabricación. Para el termoplástico fenoxi, la reacción fue entre grupos -OH (hidroxilo) y el epóxido y para el CTBN fue entre los grupos de ácidos carboxílicos y los grupos de epóxido/hidroxilo. Se usó un catalizador para esta reacción.

Para la formulación 12, el termoplástico fenoxi se hizo reaccionar químicamente con la resina epoxídica durante la fabricación. La reacción fue entre grupos -OH (hidroxilo) y el epóxido. Se usó un catalizador para esta reacción.

- 15 Para la formulación 13, el caucho de CTBN se hizo reaccionar químicamente con la resina epoxídica. La reacción se hizo entre un ácido dicarboxílico y grupos epóxido/hidroxilo. Se usó un catalizador para esta reacción. La resina fenoxi se dispersó a 110 °C posteriormente pero no se hizo reaccionar químicamente durante la fabricación.

Para la formulación 15, todos los materiales se disolvieron solo a 110 °C, no se llevó a cabo ninguna reacción del termoplástico fenoxi durante la fabricación de resina.

- 20 Para la formulación 16, el caucho de CTBN se hizo reaccionar químicamente con la resina epoxídica la reacción fue entre un ácido dicarboxílico y grupos epóxido/hidroxilo. Se usó un catalizador para esta reacción. La resina termoplástica fenoxi se dispersó a 110 °C posteriormente pero no se hizo reaccionar químicamente durante la fabricación.

- 25 Se puede ver a partir de la Tabla 7 que la Formulación 16 no contenía ningún fósforo y así tendría propiedades de FST malas a pesar de que ella contenía cargas supresoras del fuego y de humo, pero presentaba fuerza de desprendimiento intermedia de 165 N/75 mm.

- 30 Las formulaciones 11 y 14 contenían cada una fósforo e incluían también la combinación de CTBN (caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxi) hecha reaccionar químicamente con la resina de matriz de epóxido, fenoxi hecho reaccionar químicamente con la resina de matriz de epóxido y NBR (caucho de butadieno nitrilo) dispersado mecánicamente en la resina de matriz de epóxido. Estas formulaciones presentaron fuerza de desprendimiento alta, de 233 y 206 N/75 mm respectivamente.

Las formulaciones que quedan en la Tabla 7 no contenían la combinación de CTBN hecho reaccionar químicamente, termoplástico fenoxi hecho reaccionar químicamente y NBR y presentaron fuerza de desprendimiento peor.

Comparando las formulaciones 13 y 16, la formulación 13 contiene DOPO añadido y así presenta fuerza de desprendimiento reducida. Comparando las formulaciones 12 y 15, la formulación 15 no contiene CTBN y así presenta fuerza de desprendimiento reducida.

- 5 Los resultados de la prueba de desprendimiento en la tabla 7, se obtuvieron por realización de pruebas de laboratorio y se espera que el material de producción cuando se use en aplicaciones de materiales compuestos en la vida real presente incluso fuerza de desprendimiento más alta.

Los estándares de pruebas usados en esta memoria descriptiva están detallados en la tabla 8 dada a continuación:

Tabla 8

Prueba	Revisión	Tipo	Descripción
Documento BS EN 2243-3	1995	Prueba de desprendimiento	Núcleo metálico-en panel de la prueba de desprendimiento.
Norma AIMS 05-10-034-01	Edición 3, febrero de 2005.	Especificación de material interno de airbús	Especificación de material de airbús de norma AIMS. Materiales preimpregnados termoestables reforzados por fibras (tejidas) para partes de aeronaves (por ejemplo parte de carga) sujetas a requerimientos de Fuego, Humo y Toxicidad (FST) -sistemas termoestables- contenido en masa de resina de vidrio (fibra de vidrio S2, raso de 8 lizos, 190 g/m ²) del 40 % y del 50 % respectivamente.
Norma ISO 5660-1 (parte 15 de norma BS476)	1993	Calorímetro de cono	Pruebas con fuego en materiales y estructuras de construcción - procedimiento para medir la velocidad de liberación de calor de los productos
Partes 6 y 7 de la norma BS476	1997	Prueba de dispersión de llamas	Procedimiento para determinar y medir la dispersión de llamas de materiales.
Norma UL94	Revisión/Edición: 96 5ª EDICIÓN - Solo prueba indicativa interna - es decir estándar de prueba no adherido estrictamente también.	Prueba de quemar material indicativa	Pruebas de norma UL 94 para inflamabilidad de materiales plásticos por partes en dispositivos y aplicaciones
Prueba FAR/CS 25.853	Última tanda puesta a prueba 8/5/2008 (instalación de pruebas externa)	Prueba de humo de aeroespacial	Cámara de humo de NBS de acuerdo con FAR/CS 25.853 Apéndice F, Parte V

REIVINDICACIONES

1. Un preimpregnado para la fabricación de un material compuesto reforzado por fibras, comprendiendo el preimpregnado:
 - i. una matriz de resina epoxi que comprende:
 - 5 a. al menos una resina no halogenada que contiene epóxido que se ha modificado químicamente con al menos una molécula que contiene un nitrógeno -y/o fósforo- que se ha hecho reaccionar químicamente con la molécula que contiene epóxido;
 - b. al menos un aditivo de tenacidad que comprende un material elastomérico o termoplástico que se hace reaccionar químicamente con al menos una resina que contiene epóxido;
 - 10 c. al menos una carga mineral para proporcionar capacidad ignífuga; y
 - d. al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido; y
 - ii. un refuerzo fibroso impregnado al menos parcialmente por la matriz de resina epoxi.
2. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el al menos un aditivo de tenacidad comprende la combinación del material elastómero hecho reaccionar químicamente con la al menos una resina que contiene epóxido y el material termoplástico hecho reaccionar químicamente con la al menos una resina que contiene epóxido.
3. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la molécula que contiene epóxido se ha hecho reaccionar químicamente con un derivado de ácido fosfínico, opcionalmente en el que el derivado de ácido fosfínico comprende dihidro-oxa-fosfa-fenantreno-óxido (DOPO).
4. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la resina que contiene epóxido comprende del 2 al 10 % en peso de fósforo añadido, en base al peso de la resina que contiene epóxido que contiene fósforo.
5. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la resina que contiene epóxido que comprende fósforo, comprende del 24 al 44 % en peso, en base al peso de la matriz de resina.
6. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un aditivo de tenacidad comprende del 3 al 30 % en peso en base al peso de la matriz de resina.
7. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un aditivo de tenacidad comprende, como el material elastomérico, un caucho con terminación difuncional hecho reaccionar con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido, opcionalmente (a) en el que el caucho con terminación difuncional comprende del 1 al 15 % en peso, en base al peso de la matriz de resina, y/o (b) en el que el caucho con terminación difuncional es un caucho con terminación carboxilo, preferentemente un caucho de acrilonitrilo butadieno con terminación carboxilo.
8. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un aditivo de tenacidad comprende, como el material termoplástico, un éter polihidroxílico hecho reaccionar con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido, opcionalmente en el que el éter polihidroxílico comprende del 2 al 15 % en peso en base al peso de la matriz de resina.
9. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un aditivo de tenacidad comprende adicionalmente una dispersión de caucho por toda la matriz de resina, opcionalmente en el que la dispersión de caucho comprende del 3 al 15 % en peso en base al peso de la matriz de resina.
10. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un aditivo de tenacidad comprende la combinación de un caucho con terminación difuncional hecho reaccionar químicamente con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido, un éter polihidroxílico hecho reaccionar químicamente con los grupos epóxido de la al menos una resina que contiene epóxido y una dispersión de caucho por toda la matriz de resina.
11. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la al menos una carga mineral comprende al menos una carga mineral ignífuga y al menos una carga mineral supresora del humo, opcionalmente (a) en el que la al menos una carga mineral ignífuga comprende polifosfato de amonio, y/o (b) en el que el al menos un mineral ignífugo está presente en una cantidad del 15 al 30 % en peso en base al peso de la matriz de resina, y/o (c) en el que la al menos una carga mineral supresora de humo comprende borato de cinc, adicionalmente opcionalmente en el que el al menos un mineral supresor de humo está presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso en base al peso de la matriz de resina.
12. Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un catalizador

comprende catalizadores plurales, teniendo cada uno un intervalo de temperatura de curado respectivo y los intervalos de temperatura plurales solapan para proporcionar un intervalo de temperatura de curado acumulativo más amplio para la resina que contiene epóxido.

- 5 **13.** Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido comprende dicianamida, opcionalmente (a) en el que el al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido comprende adicionalmente un catalizador para reducir la temperatura de curado de la dicianamida, y/o (b) en el que el al menos un catalizador para curar la resina que contiene epóxido comprende adicionalmente un agente de curado basado en imidazol.
- 10 **14.** Un preimpregnado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende adicionalmente al menos un agente suspensor para la al menos una carga mineral, opcionalmente (a) en el que el al menos un agente suspensor comprende dióxido de silicio amorfo, y/o (b) en el que el al menos un agente suspensor está presente en una cantidad del 0,1 al 1,5 % en peso en base al peso de la matriz de resina.
- 15 **15.** Un material compuesto reforzado por fibras producido a partir del preimpregnado de cualquier reivindicación precedente, opcionalmente en el que el material compuesto reforzado por fibras está adherido por la matriz de resina epoxi a un material de núcleo, opcionalmente un material de núcleo en panal.