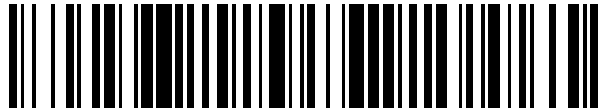


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 368**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2010 E 10701587 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2393870**

54 Título: **Material preimpregnado con red de descarga multi-dimensional de gas integrada**

30 Prioridad:

**23.01.2009 US 358302**

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

**11.08.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CUSTER, MILTON;  
GREEN, GEORGE y  
BIELAWSKI, MARK W**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 484 368 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Material preimpregnado con red de descarga multi-dimensional de gas integrada

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere, en general, al campo de los materiales compuestos, y más específicamente a un material preimpregnado y a productos estratificados hechos a partir de material preimpregnado que se moldean en una amplia diversidad de piezas de material compuesto. Más particularmente, la presente invención está dirigida a la mejora de la vida útil o capacidad de almacenamiento del material preimpregnado, mientras que al mismo tiempo a la reducción de la cantidad y tamaño de los huecos que se forman en la pieza de material compuesto durante las operaciones de moldeo.

15

2. Descripción de la técnica relacionada

20 Los materiales compuestos se componen típicamente de una matriz de resina y fibras de refuerzo en calidad de los dos constituyentes principales. Los materiales compuestos se utilizan ampliamente en la industria aeroespacial y en otras situaciones en las que se desean una alta resistencia y un peso ligero. Aunque se ha utilizado una amplia diversidad de resinas de matriz, las resinas termoendurecibles tales como resinas epoxídicas y de bismaleimida son particularmente populares para aplicaciones aeroespaciales. También se ha utilizado una amplia gama de tipos de fibras en materiales compuestos aeroespaciales. Son comunes fibras de vidrio, grafito, carbono y de material cerámico. Las fibras pueden ser cortadas, orientadas al azar, unidireccionales en la orientación o tejidas para formar una tela. Las fibras utilizadas en los materiales compuestos tienen diámetros que van desde muy pequeños a relativamente grandes. Aunque es posible hacer materiales compuestos utilizando fibras de diámetro grande, la práctica más común es tomar miles de fibras que tienen diámetros extremadamente pequeños y formarlas en haces individuales conocidos como haces de hilos. Estos haces de hilos multi-fibras son mucho más fuertes y más flexibles que las fibras individuales que tienen el mismo diámetro total. Los haces de hilos pueden ser tejidos para formar una tela de la misma manera que los hilos convencionales. Alternativamente, los haces de hilos están dispuestos en paralelo para proporcionar una orientación de la fibra unidireccional o pueden ser orientados al azar.

25

30

35 Existe un cierto número de maneras de combinar la resina con las fibras para formar el material compuesto final. Un enfoque, que ha estado en uso durante años, consiste en impregnar manualmente las fibras con resina activada in situ en un molde u otra estructura de soporte. Luego se utiliza calor para curar el "apilamiento" resultante. Este tipo de proceso de apilamiento manual es popular, debido a que es simple y requiere poca o ninguna herramienta especial. Sin embargo, es difícil controlar con precisión la cantidad de resina que se aplica a las fibras y asegurar que la resina sea uniformemente impregnada en los haces de hilos de fibras. Además, las cantidades de agente de curado y otros aditivos que están incluidos en la resina pueden variar entre los apilamientos. Como resultado, métodos de impregnación manual no se utilizan típicamente en aplicaciones aeroespaciales en donde la combinación de alta resistencia y peso ligero es una consideración de diseño importante.

40

45

45 Con el fin de evitar los problemas anteriores, ha sido una práctica común formar un apilamiento (material preimpregnado) prefabricado que incluye la fibra y una matriz de resina (resina, agentes de curado y cualesquiera aditivos). El material preimpregnado se realiza bajo condiciones de fabricación que permiten controlar cuidadosamente la cantidad y distribución de la matriz de resina dentro del material preimpregnado. Una vez formado, el material preimpregnado se puede aplicar a un molde u otra superficie de soporte de la misma manera que un apilamiento manual convencional. En general, los materiales preimpregnados no se utilizan inmediatamente después de formarse. En lugar de ello, habitualmente se almacenan para su uso más adelante.

50

55 Hay un cierto número de características que son deseables en cualquier material preimpregnado. Por ejemplo, el material preimpregnado debe ser lo suficientemente flexible para permitir la aplicación a la superficie del molde deseada. Además, la pegajosidad (o adherencia) del material preimpregnado debe ser tal que el material preimpregnado se adhiere a las capas de material preimpregnado subyacentes en el molde que, sin ser tan pegajoso que se altere cuando se manipule. La resina de material preimpregnado debe permanecer estable durante el almacenamiento, de modo que las características de manipulación (es decir, flexibilidad y pegajosidad) no cambian. Además, la resina no debe fluir de las fibras ni redistribuirse de otro modo por sí mismo de manera indeseable durante el almacenamiento. Al mismo tiempo, la resina debe tener características de flujo apropiadas durante el curado para proporcionar una buena calidad del estratificado.

60

La estabilidad del material preimpregnado durante el almacenamiento ha sido, y continúa siendo una de las áreas más problemáticas de la fabricación de material preimpregnado y de su uso. Ha sido una práctica común refrigerar el material preimpregnado durante el almacenamiento y el transporte para mantener en un mínimo las reacciones entre la

resina y los agentes de curado.

Sin embargo, tal refrigeración puede ser costosa y laboriosa. Por consiguiente, hay una continua necesidad de proporcionar sistemas de material preimpregnado que estén diseñados para ser menos dependientes de la temperatura de almacenamiento. El objetivo es proporcionar un material preimpregnado que esté diseñado de tal manera que pueda ser almacenado y transportado a temperaturas ambiente.

El documento WO 2008130484 describe un material compuesto con una mezcla de materiales termoplásticos.

El documento WO2007110617 describe un material endurecedor termoplástico y un método relacionado.

El documento WO2008127556 describe materiales compuestos preimpregnados con un comportamiento mejorado.

El documento WO2007010573 describe un método para producir un material compuesto con baja densidad y alta tenacidad.

El documento DE19810312 describe un moldeo por inyección multicomponente reactivo.

El documento WO9115538 describe películas de liberación poliméricas y su método de uso.

Otro área que ha sido una fuente de problemas para el material preimpregnado es la formación de poros en el estratificado final. Gas generado durante el proceso de curado puede quedar atrapado dentro del estratificado en donde forma poros o huecos que reducen la resistencia de la parte final. Hay una continua necesidad de desarrollar sistemas de material preimpregnado que estén diseñados para descargar gas del material preimpregnado durante el proceso de curado para eliminar con ello la formación de poros indeseables.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención existe un material impregnado según se define en cualquiera de las reivindicaciones que se acompañan.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un material preimpregnado que incluye redes de descarga de gas que permiten un escape multidimensional de gas del material preimpregnado durante el proceso de curado. Además, se proporcionan barreras penetrables que mejoran la capacidad de almacenamiento a largo plazo del material preimpregnado a temperatura ambiente.

La presente invención se basa en la combinación de un elemento fibroso con uno o más elementos precursores de la matriz en una diversidad de maneras para proporcionar la descarga multidimensional de gas cuando el material preimpregnado se calienta a temperaturas de curado. Los elementos precursores de la matriz pueden ser elementos de resina, elementos de curado o elementos completamente formulados que incluyen tanto la resina como el elemento de curado. De acuerdo con la presente invención, estos elementos precursores de la matriz están orientados uno respecto al otro y respecto al elemento fibroso en configuraciones especificadas que forman redes de descarga multidimensional de gas. Las redes de descarga de gas, que se pueden formar antes o durante el proceso de curado, proporcionan un escape multidimensional eficaz de gas del material preimpregnado durante el curado de los mismos.

Como una característica de la presente invención se proporcionan barreras penetrables que forman zonas de barrera entre los elementos precursores de la matriz durante el almacenamiento a temperatura ambiente. En algunas realizaciones de la invención, los elementos precursores de la matriz se mantienen en un estado de no-flujo durante el almacenamiento y pasan a un estado de flujo durante el curado del material preimpregnado. En el estado de flujo, los elementos precursores de la matriz fluyen a las zonas de barrera para formar el material compuesto curado final. Como una característica adicional, la red de descarga de gas puede estar integrada junto con las zonas de barrera.

El material preimpregnado de acuerdo con la presente invención está bien adaptado para el almacenamiento a largo plazo a temperaturas ambiente. Además, el sistema de descarga multidimensional de gas que está formado por los diversos elementos precursores de la matriz y las barreras penetrables proporciona la separación eficaz del gas durante el proceso de curado, para reducir con ello la formación de poros en el estratificado curado.

Lo antes descrito y muchas otras características y ventajas concomitantes de la presente invención se entenderán mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada cuando se toma junto con los dibujos que se acompañan.

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una representación simplificada de un material preimpregnado ilustrativo genérico de una capa de acuerdo

con la presente invención.

La Fig. 2 es una representación simplificada de un material preimpregnado ilustrativo genérico de múltiples capas de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 3 es una representación simplificada de una lámina o capa de elementos precursores de la matriz de resina de acuerdo con la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la Fig. 1 se muestra en forma simplificada un material preimpregnado de una sola capa ilustrativo de acuerdo con la presente invención. El material preimpregnado ilustrativo incluye un elemento fibroso 10 y elementos precursores de la matriz 20 situados en la cara superior 13 del elemento fibroso 10 y los elementos precursores de la matriz 30 situados en la cara inferior 14 del elemento fibroso 10. Zonas de barrera 40 están situadas entre los elementos precursores de la matriz 20 y las zonas de barrera 50 están situadas entre los elementos precursores de la matriz 30. Las zonas de barrera 40 y 50 también pueden utilizarse para formar una red multidimensional de zonas de descarga de gas de acuerdo con la presente invención. En las realizaciones preferidas, sustancialmente la totalidad de las zonas de descarga de gas se integran con las zonas de barrera 40 y 50.

En la Fig. 2 se muestra en forma simplificada un material preimpregnado de dos capas ilustrativo de acuerdo con la presente invención. El material preimpregnado ilustrativo incluye dos elementos fibrosos 11 y 12. Hay una zona central 15 situada entre los elementos fibrosos 11 y 12. Zonas exteriores 16 y 17 situadas en caras opuestas del material preimpregnado. El material preimpregnado de dos capas incluye elementos precursores de la matriz 31 situados en la zona central 15 y elementos precursores de la matriz 21 y 22 situados en las zonas exteriores 17 y 16, respectivamente. Zonas de barrera 41, 51 y 61 están situadas entre los elementos precursores de la matriz 21, 22 y 31, respectivamente. Las zonas de barrera 41, 51 y 61 también se utilizan para formar una red multidimensional de las zonas de descarga de gas de acuerdo con la presente invención. En las realizaciones preferidas, sustancialmente la totalidad de las zonas de descarga de gas están integradas con las zonas de barrera 41, 51 y 61.

Las capas fibrosas 10, 11 y 12 pueden incluir cualquiera de los materiales fibrosos que se utilizan típicamente en un material preimpregnado para la fabricación de materiales compuestos. El material fibroso se puede seleccionar de sistemas híbridos o mixtos de fibras que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de las mismas. El refuerzo fibroso puede seleccionarse preferiblemente de cualquier material adecuado tal como fibras de vidrio, carbono, material cerámico o aramida (poliamida aromática). El material fibroso es, preferiblemente, fibras de carbono.

El material fibroso puede comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. El uso de fibras agrietadas o selectivamente discontinuas puede facilitar el apilamiento del material preimpregnado y mejorar su capacidad de ser conformado. El material fibroso puede ser de una estructura textil tejida, no rizada, no tejida, unidireccional o multiaxial. La forma tejida puede seleccionarse de un estilo liso, satén o de tejido de sarga. Las formas no rizadas y multi-axiales pueden tener un cierto número de orientaciones de las fibras. Tales estilos y formas son bien conocidos en el campo de refuerzo de material compuesto, y están disponibles comercialmente de un cierto número de compañías, incluida Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

El material fibroso 10, 11 y 12 pueden estar revestido o impregnado o recubiertos con ingredientes de resina, de curado y/u otros ingredientes material preimpregnado, si se desea. Sin embargo, se prefiere que el material fibroso permanezca sustancialmente exento de tales ingredientes de manera que el gas fluirá a través del material fibroso, durante el curado, en el mismo plano que el material fibroso (direcciones x e y como se muestra en las Figs. 1 y 2) y transversalmente a través del material fibroso (dirección z como se muestra en las Figs. 1 y 2). El material fibroso forma una parte de la red de descarga multidimensional de gas de acuerdo con la presente invención. Por consiguiente, la cantidad de ingredientes de resina, de curado y/u otros ingredientes que se impregnan en el material fibroso debe ser tal que el gas todavía puede fluir en las direcciones x, y y z a través de los materiales fibrosos 10, 11 y 12.

Los elementos precursor de la matriz 20, 30, 21, 22 y 31 están preferiblemente en forma de líneas rectas paralelas de material que se extienden lateralmente (dirección y) a través del material fibroso. Las líneas pueden ser curvas o sinuosas, siempre que permanezcan separadas por las zonas de barrera 40, 50, 41, 51 y 61, respectivamente, con el fin de permitir el flujo de gas en la dirección y. Las líneas de elementos precursores de la matriz pueden ser continuas o discontinuas con el fin de mejorar el flujo de gas. Las líneas de elementos precursores pueden estar orientadas en paralelo a la dirección y tal como se muestra en las Figs. 1 y 2, o pueden estar orientadas en una diversidad de ángulos incluidos  $\pm 90^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$ ,  $\pm 30^\circ$  y  $\pm 15^\circ$ , con respecto a la dirección y.

Los elementos precursores de la matriz lineales y zonas de barrera se muestran con secciones transversales relativamente cuadradas en las Figs. 1 y 2 para fines demostrativos. La forma de sección transversal real de los elementos precursor de la matriz y de las zonas de barrera puede ser rectangular, redondeada o puede tener una

amplia diversidad de otras formas. Se puede variar el tamaño de la sección transversal de los elementos precursores de la matriz y de las zonas de barrera, con la condición de que las zonas de barrera entre los elementos precursor de la matriz, si los hay, sean lo suficientemente grandes como para proporcionar un escape adecuado de gas a través de la red de descarga multi-dimensional durante el curado del material preimpregnado. El tamaño de la sección transversal puede ser uniforme o no uniforme.

Los elementos precursores de la matriz pueden estar compuestos de resina termoendurecible (R), agentes de curado (C) para la resina termoendurecible o una mezcla de resina termoendurecible y agentes de curado para la resina termoendurecible (M). Los elementos precursores de la matriz pueden estar dispuestos en una diversidad de orientaciones con el fin de formar una red de descarga de gas que proporciona el escape de gas desde el material preimpregnado en las direcciones x, y y z tal como se muestra en las Figs. 1 y 2.

Con respecto a los elementos precursores de la matriz 20 y 30 mostrados en la Fig. 1, orientaciones ilustrativas tienen los siguientes patrones repetitivos generales: 1-A) ROROROROROROROR; 1-B) COCOCOCOCOCOCOC 1-C) MOMOMOMOMOMOMOM; 1-D) ROCOROCOROCOROC; 1-E) ROROCOCOROROCOC; 1-F) ROROROCOCOCOROROR y 1-G) ROROROROCOCOCOC, en que O son las zonas de barrera o aberturas 40 y 50. Una o más de las zonas de barrera o aberturas (O) puede eliminarse de los patrones generales anteriores, con la condición de que queden aberturas suficientes a través de los elementos precursores de la matriz en una y/o en ambas caras del elemento fibroso para permitir que el gas escape del material preimpregnado en las direcciones x, y y z durante el curado. Por ejemplo, son adecuados los siguientes patrones repetitivos generales: 1-a) RRRRRRR; 1-b) CCCCCC; 1-c) MMMMMMM; 1-d) RCRRCRCRCRC; 1-e) RCORRCRORCRO; 1-f) CCORROCCORRO; y 1-g) RCORCORCOCO.

Los elementos precursores de la matriz 20 y 30 pueden estar alineados en la dirección Z o pueden estar desplazados como se muestra en la Fig. 1. Además, los diversos patrones repetitivos de R, C, M y O se pueden variar entre los elementos precursores de la matriz 20 y 30. Por ejemplo, la orientación de desplazamiento de los elementos precursores de la matriz representada en la Fig. 1, en que los elementos 20 son resina termoestable y los elementos 30 son elementos de curado, se puede representar de la siguiente manera: 1-i) 20 = RORORORO y 30 = OCOCOCOC. Si los elementos precursores de la matriz están alineados en la dirección Z, la orientación se representa como sigue: 1-ii) 20 = RORORORO y 30 = COCOCOCO.

Otras orientaciones ilustrativas incluyen las siguientes: 1-1) 20 = ROCOROCO y 30 = COROCORO; 1-2) 20 = ROCOROCO y 30 = OROCOROC; 1-3) 20 = MOMOMOMO y 30 = OMOMOMOM; 1-4) 20 = MOMOMOMO y 30 = MOMOMOMO; 1-5) 20 = ROROCOCOROR y 30 = COCOROROCOC; 1-6) ROROCOCOROR y 30 = COCOCOROROROCOCOC; 1-8) 20 = ROROROCOCOCOROROR y 30 = OCOCOCOROROROCOCO; 1-9) 20 = RRRRRRR y 30 = COCOCOC; 1-10) 20 = CCCCCC y 30 = ROROROR; 1-11) 20 = MMMMMMM y 30 = MOMOMOMO; y 1-12) 20 = RCORRCRORCR y 30 = ROCOROCOROCO.

El material preimpregnado mostrado en la Fig. 1 puede ser apilado de forma secuencial durante el apilamiento y la formación del estratificado, de manera que los elementos precursores de la matriz 20 en un material preimpregnado están situados junto a los elementos precursores de la matriz 30 en otro material preimpregnado. Alternativamente, las diversas capas de material preimpregnado pueden ser volteadas, de manera que los elementos precursores de material preimpregnado 20 en un material preimpregnado están situados junto a los elementos precursores de la matriz 20 en el material preimpregnado adyacente y los elementos precursores de material preimpregnado de la matriz 30 están situados junto a los elementos precursores de la matriz 30 en el material preimpregnado adyacente. Cuando se apilan múltiples capas del material preimpregnado mostrado en la Fig. 1, los elementos precursores de la matriz pueden estar situados uno con relación a otro en una diversidad de orientaciones, siempre que se forme una red multidimensional (direcciones X, Y y Z) de la red de descarga de gas. Si se desea, el material preimpregnado mostrado en la Fig. 1 se puede utilizar para formar un material preimpregnado de múltiples capas que se almacena para su uso posterior. Se prefiere material preimpregnado compuesto de dos o tres capas de material de una sola capa (Fig. 1), estando las capas orientadas en una configuración secuencial o volteada.

Un ejemplo de un estratificado apilado de manera secuencial es aquel en el que material preimpregnado que tiene la orientación ilustrativa (1-9), como se ha expuesto anteriormente, está apilado de manera que los elementos precursores de la matriz 20 están situados junto a los elementos precursores de la matriz 30 en el apilamiento. Un ejemplo de un apilamiento volteado es una en la que el material preimpregnado que tiene la orientación ilustrativa (1-ii), tal como se ha expuesto anteriormente, está apilado de manera que los elementos precursores de la matriz 20 están situados junto a los elementos precursores de la matriz 20 y los elementos precursores de la matriz 30 está situados al lado de los elementos precursores de la matriz 30.

Si se desea, los precursores de resina de la matriz 20 y 30 se pueden proporcionar como dos o más capas de material, en lugar de una capa como se muestra en la Fig. 1. Por ejemplo, los elementos precursores de la matriz compuesta de

dos capas (no mostradas) pueden representarse como 20a y 20b o 30a y 30b, en que 20a y 30a están más próximos al material fibroso. Las dos capas pueden estar orientadas de manera que las líneas de elementos precursores de la matriz son paralelas entre sí y están dispuestas en la parte superior de cada una. Alternativamente, las líneas paralelas de los elementos precursores de la matriz pueden estar desplazadas una con respecto a la otra. Además, las dos capas de elementos precursores de la matriz lineales pueden estar orientadas en ángulo una con relación a la otra tal como  $\pm 90^\circ$  o  $\pm 45^\circ$ ,  $\pm 30^\circ$  o  $\pm 15^\circ$ .

Como ejemplos, las dos capas de precursor de resina de la matriz pueden estar orientadas de la siguiente manera: 1-1D) 20a o 30a = RRRRRRRR y 20b o 30b = RORORORO; 1-2D) 20a o 30a = CCCCCC y 20b o 30b = COCOCO; 1-3D) 20a o 30a = RCRRCRCRCR y 20b o 30b = RCORCORC; 1-4D) 20a o 30a = RCRRCRCRCR y 20b o 30b = RCRRCRCRCR. Los elementos precursores de la matriz pueden estar dispuestos de manera que hay una capa en una cara del refuerzo fibroso 10 (p. ej., 20 ó 30) y dos capas en la otra cara (p. ej., 30a/30b o 20a/20b, respectivamente). Un ejemplo es cuando 20a = RCRRCRCRCR, 20b = RCORCORC y 30 = RORORORO. Un ejemplo de los elementos precursores de la matriz que tienen tres capas son: 20a/30a = ROCOROC; 20b/30b = ROCOROC; y 20c/30c = ROCOROC. Elementos precursores de la matriz se pueden formar a partir de cuatro o más capas de material diferente, pero se prefiere que el número de capas en cada uno de los elementos sea de tres o menos para una sola capa de material preimpregnado del tipo mostrado en la Fig. 1.

Cuando se utilizan dos o más capas, se deben elegir la orientación y las cantidades de materiales de manera que se forme una red de descarga multidimensional de gas cuando el material preimpregnado se calienta durante el proceso de curado. Material preimpregnado que incluye dos capas de elementos precursores de la matriz en una cara del elemento fibroso puede ser apilado para formar productos estratificados de capas múltiples en una configuración secuencial o volteada tal como se describió anteriormente.

Las zonas de barrera 40 y 50 (O) se forman disponiendo una barrera penetrable entre los elementos precursores de la matriz. La barrera penetrable puede estar hecha de un gas (preferiblemente aire o gas inerte), o un polímero termofusible u otra barrera sólida que se funde, disuelve o se separa de otra manera cuando el material preimpregnado se calienta durante el proceso de curado. Materiales termo-fusibles ilustrativos son copolímeros de bloques tales como poli(óxido de etileno); plastificantes tales como ftalatos; elastómeros tales como estireno-butadieno-estireno; y polímeros termoplásticos tales como uretanos termoplásticos. Los materiales termo-fusibles tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea que es no menor que  $20^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de transición vítrea de la resina termoendurecible. La barrera penetrable también puede ser un material poroso que es lo suficientemente poroso para que penetren los elementos de la matriz cuando el material preimpregnado se calienta a la temperatura de curado. El material poroso puede ser el mismo material fibroso utilizado para fabricar la capa de material fibroso 10, o puede ser algún otro tipo de material poroso tal como un cuerpo reticulado de material termoplástico. En algunas formas de realización de la invención, la capa de material fibroso 10 actúa como una barrera penetrable que se utiliza para formar una zona de barrera que está integrada en la red de descarga de gas y proporciona la descarga de gas en las direcciones X e Y, así como de descarga en la dirección Z en las otras zonas de barrera 40 y 50.

Cuando se utiliza un material de gas o poroso como la barrera penetrable, los elementos precursores de la matriz deben permanecer en un estado de no-flujo a temperatura ambiente (p. ej.  $50^\circ\text{F}$  a  $90^\circ\text{F}$  ( $10^\circ\text{C}$  a  $32^\circ\text{C}$ )). Un estado de no-flujo se considera que es uno en el que la viscosidad de los elementos precursores de la matriz es suficientemente alta para evitar que los elementos fluyan a las zonas de barrera durante el período de almacenamiento a temperaturas ambiente o inferiores (p. ej., hasta 90 días). Los elementos precursores de la matriz deben ser capaces de cambiar a un estado de flujo cuando el material preimpregnado se calienta a temperaturas de curado (p. ej.,  $120^\circ\text{F}$  ( $48,9^\circ\text{C}$ ) y superiores). En un estado de flujo, la viscosidad del elemento precursor de la matriz debe ser lo suficientemente baja de manera que los elementos fluyan a la zona de barrera dentro de un período de unos pocos minutos hasta una hora. El espesor del material poroso o gaseoso se elige de manera que los elementos precursores de la matriz no entren en contacto entre sí durante el almacenamiento y esté presente una zona abierta suficiente para proporcionar un flujo de gas entre los elementos precursores de la matriz durante las etapas iniciales de curado. El espesor de los materiales de barrera puede variar dentro de una capa dada del material preimpregnado.

Cuando se utiliza una barrera penetrable sólida tal como un material termo-fusible, no es necesario que los elementos precursores de la matriz estén en un estado de no-flujo a temperaturas ambiente de almacenamiento. Además, el material termo-fusible puede ser más delgado que los materiales barrera porosos o gaseosos, si se desea. La barrera sólida evita que los elementos precursores de la matriz penetren en la zona de barrera, incluso si los elementos están en un estado de flujo a temperatura ambiente. Independientemente del estado de flujo (es decir, viscosidad) de los elementos a temperatura ambiente, sigue siendo necesario que los elementos estén en un estado de flujo cuando el material preimpregnado se calienta a temperaturas de curado, de modo que se produce el flujo de los elementos a las zonas de barrera cuando la barrera sólida se funde, disuelve o se separa de otro modo.

Con respecto a los elementos precursores de la matriz 21, 22 y 31 mostrados en la Fig. 2, orientaciones ilustrativas tienen los siguientes patrones repetitivos generales: 2-A) ROROROROROROR; 2-B) COCOCOCOCOCOC; 2-

C) MOMOMOMOMOMOMOM; 2-D) ROCOROCOROCOROC; 2-E) ROROCOCOROROCOC; 2-F) ROROROCOCOCOROROR; y 2-G) ROROROROCOCOCOC, en que O es las zonas de barrera o aberturas 41, 51 y 61. Una o más de las zonas de barrera o aberturas (O) puede ser eliminada de los patrones generales anteriores, con la condición de que haya aberturas suficientes restantes a través de los elementos precursores de la matriz, la zona central 15 y zonas exteriores 16 y 17 para permitir que el gas escape del material preimpregnado en las direcciones X, Y y Z durante el curado. Por ejemplo, en general son adecuados los siguientes patrones repetitivos: 2-a) RRRRRRR; 2-b) CCCCCC; 2-c) MMMMMMM; 2-d) RCRRCRCRCR; 2-e) RCORRCORRCRO; 2-f) CCORROCCORRO; y 2-g) RCORCOCORCO.

Los elementos precursores de la matriz 21, 22 y 31 pueden ser alineados en la dirección Z, como se muestra en la Fig. 2 o pueden ser desplazados de la manera mostrada en la Fig. 1. Además, se pueden variar los diversos patrones repetitivos de R, C, M y O entre los elementos precursores de la matriz 21, 22 y 31. Por ejemplo, la orientación en línea de elementos precursores de la matriz representada en la Fig. 2, en que los elementos 21, 22 y 31 están alineados en la dirección Z, se puede representar de la siguiente manera: 2-i) 21 = ROCOROCO; 22 = ROCOROCO; y 31 = ROCOROCO. Si los elementos precursores de la matriz están desplazados en la dirección Z, la orientación se representa como sigue: 2-ii) 21 = ROCOROCO; 22 = OROCOROC; y 31 = ROCOROCO.

Otras orientaciones ilustrativas incluyen las siguientes: 2-1) 21 = ROCOROCO; 22 = RORORORO y 31 = OROROROR; 2-2) 21 = RORORORO; 22 = OCOCOCOC y 31 = ROCOROCO; 2-3) 21 = MOMOMOMO; 22 = OMOMOMOM y 31 = MOMOMOMO; 2-4) 21 = ROCOROCO; 22 = MOMOMOMO y 31 = OCOROCOR; 2-5) 21 = ROROCOCOROR; 22 = COCOROCOC y 31 = ROROCOCOROR; 2-6) 21 = CCORROCCORR; 22 = RROCCORROCC y 31 = CCORROCCORR; 2-7) 21 = ROROROCOCOCOROR; 22 = COCOCOROROROCOCOC; y 31 = OMOMOMOMOMOMOMOMO; 2-8) 20 = ROROROCOCOCOROROR; 22 = OCOCOCOROROROCOCOC; y 31 = MOMOMOMOMO; 2-9) 21 = RRRRRRR; 22 = RRRRRRR y 31 = COCOCOC; 2-10) 20 = CCCCCC; 22 = CCCCCC; y 31 = ROROROR; 2-11) 21 = MMMMMMM; 22 = MMM; y 30 = MOMOMOMO; y 2-12) 21 = RCRRCRCRCR; 22 = RCRRCRCRCR y 31 = ROCOROCOROCO.

El material preimpregnado mostrado en la Fig. 2 se puede apilar de forma secuencial durante el apilamiento y la formación del estratificado, de manera que los elementos precursores de la matriz 21 en un material preimpregnado están situados junto a los elementos precursores de la matriz 22 en otro material preimpregnado. Alternativamente, las diversas capas de material preimpregnado pueden ser volteadas de manera que los elementos precursores 21 del material preimpregnado están situados junto a los elementos precursores de la matriz 21 en el material preimpregnado adyacente y los elementos precursores 22 de la matriz de material preimpregnado están situados junto a los elementos precursores de la matriz 22 en el material preimpregnado adyacente. Cuando se apilan múltiples capas del material preimpregnado, mostrado en la Fig. 2, los elementos precursores de la matriz pueden estar situados uno con relación a otro en una diversidad de orientaciones, siempre que se forme una red de descarga multi-dimensional (direcciones X, Y y Z) de gas. Si se desea, el material preimpregnado mostrado en la Fig. 2 se puede utilizar para formar un material preimpregnado de múltiples capas que se almacena para su uso posterior. Se prefiere un material preimpregnado compuesto de dos o tres capas de material de doble capa (Fig. 2), estando las capas orientadas en una configuración secuencial o volteada.

Un ejemplo de un estratificado apilado de manera secuencial es uno en el que el material preimpregnado, que tiene la orientación ilustrativa (2-2), como se ha expuesto anteriormente, está apilado de manera que los elementos precursores de la matriz 21 están situados junto a los elementos precursores 22 de la matriz en el apilamiento. Un ejemplo de una configuración volteada es uno en el que el material preimpregnado que tiene la orientación ilustrativa (2-ii), tal como se ha expuesto anteriormente, está apilado de manera que los elementos precursores de la matriz 21 están situados junto a los elementos precursores de la matriz 21, y los elementos precursores de la matriz 22 están situados junto a los elementos precursores de la matriz 22.

Si se desea, los precursores 21, 22 y 31 de resina de la matriz pueden estar previstos como dos o más capas de material en lugar de una capa como se muestra en la Fig. 2. Por ejemplo, elementos precursores de la matriz compuestos de dos capas (no mostrados) se pueden representar como 21a y 21b, 22a y 22b o 31a y 31b. 21a se encuentra más cercano a la capa fibrosa 11 y 22a se encuentra más cercano a la capa fibrosa 12. 31a se encuentra más cercano a la capa fibrosa 11 y 31b se encuentra más cercano a la capa fibrosa 12. Las dos capas de material que constituyen cada uno de los elementos precursores de resina de la matriz pueden estar orientados de manera que las capas de elementos precursores de la matriz son paralelas entre sí y están dispuestas en la parte superior de cada una. Alternativamente, las líneas paralelas de elementos precursores de la matriz pueden estar desplazados uno con respecto al otro. Además, las dos capas de elementos precursores de la matriz lineales pueden estar orientadas en ángulos relativos entre sí tales como  $\pm 90^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$ ,  $\pm 30^\circ$  o  $\pm 15^\circ$ .

Como ejemplos, las dos capas de precursor de resina de la matriz pueden estar orientados de la siguiente manera: 2-1D) 21a, 22a o 31a = RRRRRRRRR y 21b, 22b o 31b = ROROROROR; 2-2D) 21a, 22a o 31a = CCCCCC y 21b, 22b o 31b = COCOCOC; 2-3D) 21a, 22a o 31a = RCRRCRCRCR y 21b, 22b o 31b = RCORCOCORC; 2-4D)

21a, 22a o 31a = RCRRCRCRCRC y 21b, 22b o 31b = RCRRCRCRCRC. Los elementos precursores de la matriz pueden estar dispuestos de manera que haya una capa en las zonas exteriores 16 y 17 (p. ej., elementos 21 y 22) y dos capas en la zona central 15 (p. ej., dos elementos de capa 31a/31b). Un ejemplo es cuando 21 = ROCOROCORO; 22 = RCORCORCORCO; y 31a = ROCOROCROC y 31b = OCOROCROCO. Se pueden utilizar tres o más capas de diferentes materiales para formar los elementos precursores de la matriz utilizados en la configuración de doble capa mostrada en la Fig. 2, pero se prefieren dos capas.

Las zonas de barrera 41, 51 y 61 se forman de la misma manera a como se describió anteriormente en relación con la realización de una sola capa (Fig. 1). Las barreras penetrables también pueden estar hechas de un gas (preferiblemente aire o gas inerte), o un polímero termo-fusible u otra barrera sólida que se funde, se disuelve o se separa de otra manera cuando el material preimpregnado se calienta durante el proceso de curado. La barrera penetrable también puede ser un material poroso que es lo suficientemente poroso como para que los elementos de la matriz penetren cuando el material preimpregnado se calienta a la temperatura de curado. El material poroso puede ser el mismo material fibroso que el utilizado para hacer capas de material fibroso (11 ó 12), o puede ser algún otro tipo de material poroso. En algunas formas de realización de la invención, las capas de material fibroso 11 y/o 12 actúan como barreras penetrables que se utilizan para formar las zonas de barrera que están integradas en la red de descarga de gas para proporcionar una descarga de gas en las direcciones X e Y, así como de descarga en la dirección Z en las zonas de barrera 41, 51 y 61.

Los elementos precursores de la matriz pueden ser aplicados a las capas fibrosas como elementos individuales o pueden ser preformados en una lámina o capa de elementos que se aplica más tarde a las capas fibrosas durante la formación del material preimpregnado. Los elementos pueden estar colocados en una capa de soporte, banda o velo de material que se retira cuando los elementos se aplican a la capa fibrosa. Los elementos pueden ser unidos entre sí o pueden ser conformados de otro modo en una capa de elementos orientados utilizando materiales que permanecen en el material preimpregnado, si se desea.

Una lámina preferida ilustrativa de elementos precursores de la matriz se muestra en la Fig. 3 en 70. En este tipo de sistema, los elementos precursores de la matriz 71 están conectados o unidos entre sí por puentes 72 de material precursor de la matriz. Los puentes 72 de precursor de la matriz se extienden a través de zonas de barrera o aberturas 73. El puente 72 está hecho preferiblemente del mismo material precursor de la matriz como los elementos precursores de la matriz 71. Sin embargo, es posible hacer los puentes 72 de un material precursor de la matriz que sea diferente del material en el elemento precursor de la matriz adyacente.

El espesor (t) de los puentes 72 de precursor de la matriz y el material precursor de la matriz particular se seleccionan de manera que los puentes se funden o fluyen durante el curado con el fin de abrir las zonas de barrera tal como se muestra en líneas de trazos en la Fig. 3. Esto proporciona el flujo de gas en la dirección Z a través de las zonas de barrera durante el curado. Se prefiere la configuración de puente o con muescas mostrada en la Fig. 3 cuando se desea formar una lámina de elementos precursores de la matriz que se pueda aplicar a las capas fibrosas como una sola entidad. Se puede utilizar la lámina de elementos precursores de la matriz 70 en lugar de cualquiera o de todas las capas de elementos precursores 20, 21, 22, 30 y 31.

Se puede utilizar cualquier número de diferentes resinas termoendurecibles para formar elementos precursores de la matriz R. Resinas termoendurecibles ilustrativas incluyen resinas epoxídicas, bismaleimidias, resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (melamina), resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de éster de cianato, polímeros epóxido, o cualquier combinación de los mismos. Las resinas epoxídicas son un elemento precursor de la matriz preferido. Los elementos precursores de la matriz R deberían proporcionarse en cantidades tales que el material preimpregnado contenga de 20% en peso a 80% en peso de resina termoendurecible, incluidos materiales termoplásticos y otros aditivos de resina.

Las resinas epoxídicas se pueden seleccionar entre cualquiera de las resinas epoxídicas que se utilizan en las resinas epoxídicas aeroespaciales de alto rendimiento. Se pueden utilizar resinas epoxídicas difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales. Preferiblemente, el componente de resina epoxídica será una combinación de compuestos epoxi trifuncionales y compuestos epoxi tetrafuncionales. Se pueden variar las cantidades relativas de las resinas epoxídicas trifuncionales y tetrafuncionales. Sin embargo, se prefiere que la cantidad de resina epoxídica trifuncional sea mayor que o igual a la cantidad de resina epoxídica tetrafuncional.

Una resina epoxídica trifuncional se entenderá como que tiene los tres grupos epoxi sustituidos directa o indirectamente en orientación para o meta en el anillo fenilo en la cadena principal del compuesto. Una resina epoxídica tetrafuncional se entenderá como que tiene los cuatro grupos epoxi en la cadena principal del compuesto. Grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen radicales hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralquilo, halo, nitro o ciano. Grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo de fenilo en las posiciones para u orto, o pueden estar unidos entre sí en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi.



Resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en: novolacas epoxi de fenol y cresol; glicidil-éteres de aductos de fenol-aldehído; resinas epoxídicas aromáticas; triglicidil-éteres dialifáticos; poliglicidil-éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas, glicidil-aminas y glicidil-éteres aromáticos; glicidil-imidinas y –amidas heterocíclicas; glicidil-éteres; resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de las mismas. Un epoxi trifuncional preferido es el triglicidil-éter de para-aminofenol, que está disponible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza).

Resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en: novolacas epoxi de fenol y cresol; glicidil-éteres de aductos de fenol-aldehído; resinas epoxídicas aromáticas; triglicidil-éteres dialifáticos; poliglicidil-éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas, glicidil-aminas y glicidil-éteres aromáticos; glicidil-imidinas y –amidas heterocíclicas; glicidil-éteres; resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de las mismas. Un epoxi tetrafuncional preferido es N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina, que está disponible comercialmente como Araldite MY 0720 o MY 0721 de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza).

Si se desea, el precursor de resina de matriz también puede incluir un epoxi difuncional tal como una resina epoxídica a base de bisfenol-A (Bis-A) o bisfenol-F (Bis-F). Una resina epoxídica a base de Bis-A ilustrativa está disponible comercialmente como Araldite GY6010 (Huntsman Advanced Materials) o DER 331, que está disponible de Dow Chemical Company (Midland, MI). Una resina epoxídica a base de Bis-F ilustrativa está disponible comercialmente como Araldite GY281 y GY285 (Huntsman Advanced Materials). Puede variar la cantidad de resina epoxídica a base de bis-A o de Bis-F presente en el componente de resina epoxídica. Se prefiere que no más de 20 por ciento en peso del elemento precursor de la matriz R sea resina epoxídica difuncional.

La resina termoendurecible en el elemento precursor de la matriz R puede incluir uno o más componentes termoplásticos. Los componentes termoplásticos se mezclan comúnmente con resinas epoxídicas para aumentar la tenacidad. Componentes termoplásticos ilustrativos incluyen poliéter-sulfonas, polieterimidias, poliamida-imida, poliamidas, copoliamidas, poliimidias, aramidias, policetonas, polieteretercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polietersulfonas, polímeros de hidrocarburos de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, politetrafluoroetileno, elastómeros y elastómeros segmentados. Se prefiere que no más del 30 por ciento en peso de la composición total de resina termoendurecible sea un componente termoplástico.

La resina termoendurecible en el elemento precursor de la matriz R también puede incluir cualquiera de los aditivos conocidos que típicamente están incluidos en composiciones de resinas termoendurecibles. Aditivos ilustrativos incluyen agentes mejoradores o modificadores del comportamiento y polímeros termoplásticos adicionales, con la condición de que no afecten adversamente a la adherencia y vida en el exterior del material preimpregnado ni en la resistencia y la tolerancia al deterioro de la pieza de material compuesto curada. Los agentes mejoradores o modificadores del comportamiento, por ejemplo, se pueden seleccionar de flexibilizantes, agentes/partículas endurecedores, aceleradores, cauchos de la envuelta del núcleo, retardantes de la llama, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, absorbentes de ultravioleta, compuestos anti-hongos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad.

Cargas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes, solos o en combinación: sílices, alúminas, titania, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio. Partículas conductoras adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen cualquiera de los siguientes, solos o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, calidades conductoras de carbono, buckminsterfullereno, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. También se pueden utilizar cargas revestidas con metales, por ejemplo partículas de carbono revestidas con níquel y partículas de cobre revestidas con plata. La cantidad de cargas debería ser inferior a 30% en peso de la composición total de resina termoendurecible.

Las cargas que son porosas se pueden utilizar para absorber gas durante el proceso de curado para mejorar adicionalmente la descarga de gas proporcionada por la red de descarga de gas. Cargas porosas ilustrativas incluyen tanto partículas como nanopartículas de tamaño de la micra. Materiales ilustrativos incluyen carbonato de calcio poroso, óxido de calcio poroso y nanotubos.

Elementos precursores de la matriz C pueden incluir cualquiera de los agentes de curado utilizados para curar resinas termoendurecibles. El agente de curado particular y la cantidad de agente de curado se pueden variar dependiendo de la orientación particular de los elementos precursores de la matriz R y C. Se elige la cantidad de elementos precursores de la matriz C en un material preimpregnado dado para asegurar el curado completo de la resina termoendurecible. Esto se puede determinar mediante procesos bien conocidos en la técnica.

Elementos precursores de la matriz C preferidos son los que facilitan el curado de los compuestos epoxi-funcionales de las resinas epoxídicas preferidas y, en particular, facilitan la polimerización particularmente preferida, tales agentes de curado incluyen los compuestos que polimerizan con el compuesto o compuestos epoxi-funcionales, en la polimerización por apertura de anillo de los mismos. Pueden utilizarse dos o más agentes de curado de este tipo en combinación para formar los elementos precursores de la matriz C. Los agentes de curado se pueden mezclar para

formar un solo elemento precursor de la matriz, p. ej., 20, 21, 21, 30 ó 31. Alternativamente, los agentes de curado se pueden estratificar para formar elementos precursores de la matriz multi-estratificados, p. ej. 20a/20b, 21a/21b, 22a/22b, 30a/30b o 31a/31b.

5 Agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos tales como anhídrido náutico (NA), anhídrido metilnáutico (MNA – disponible de Aldrich), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA – disponible de Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, N.J.), anhídrido metilhexahidroftálico (MTHPA – disponible de Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, N.J.), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA – disponible de Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, N.J.), anhídrido endometilтетrahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometilтетrahidroftálico (Chlorendic Anhydride – disponible de Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, Ill.), anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA – disponible de Aldrich), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA – disponible de Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebácico y polianhídrido poliazelaico.

15 Agentes de curado adicionales adecuados son las aminas, incluidas aminas aromáticas, p. ej. 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diamino-difenilmetano y las poliaminosulfonas tales como 4,4'-diaminodifenil-sulfona (4,4'-DDS – disponible de Huntsman), 4-aminofenil-sulfona y 3,3'-diaminodifenil-sulfona (3,3'-DDS).

20 También, agentes de curado adecuados pueden incluir polioles tales como etilenglicol (EG – disponible de Aldrich), poli(propilenglicol) y poli(alcohol vinílico); y las resinas de fenol-formaldehído tal como la resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 550-650, la resina de p-butilfenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 600-700 y la resina de p-n-octilfenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1200-1400, estando éstas disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, de Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, N.Y.). Además, en cuanto a las resinas de fenol-formaldehído, también es adecuada una combinación de CTU-guanamina y resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular 398, que está comercialmente disponible como CG-125 de Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, N.J.).

30 Como elementos precursores de la matriz C en la presente invención se pueden utilizar diferentes composiciones comercialmente disponibles. Una de estas composiciones es AH-154, una formulación de tipo dicianidamida, disponible de Ajinomoto USA Inc. Otras que son adecuadas incluyen Ancamide 400, que es una mezcla de poliamida, dietiltriamina y trietiltetraamina, Ancamide 506, que es una mezcla de amidoamina, imidazolina y tetraetilenpentaamina, y Ancamide 1284, que es una mezcla de 4,4'-metilendianilina y 1,3-bencenodiamina; estas formulaciones están disponibles de Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products y Chemicals, Inc., Allentown, Pa.

40 Agentes de curado adecuados adicionales incluyen imidazol (1,3-diaza-2,4-ciclopentadieno) disponible de Sigma Aldrich (St. Louis Missouri), 2-etil-4-metilimidazol disponible de Sigma Aldrich y complejos de trifluoruro de boro y amina tales como Anchor 1170, disponible de Air Products & Chemicals, Inc.

45 Otros agentes de curado adecuados adicionales incluyen 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaspiro[5.5]undecano, que está comercialmente disponible como ATU, de Ajinomoto USA Inc., así como dihidrazida alifática que está comercialmente disponible como Ajicure UDH, también disponible de Ajinomoto USA Inc., y polisulfuro terminado en mercapto, que está disponible comercialmente como LP540 de Morton International Inc., Chicago, Ill.

50 Elementos precursores de la matriz C preferidos ilustrativos incluyen 4,4'-diaminodifenil-sulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenil-sulfona (3,3'-DDS), ambos comercialmente disponibles de Huntsman. Los elementos precursores de la matriz C se proporcionan de modo que la cantidad de agente de curado en el material preimpregnado no curado oscile entre 5% en peso y 45% en peso.

55 El elemento precursor de la matriz C también puede incluir uno o más aceleradores para las resinas termoendurecibles. Aceleradores adecuados para resinas epoxídicas son cualquiera de los compuestos de urona que han sido habitualmente utilizados. Ejemplos específicos de aceleradores que se pueden utilizar solos o en combinación incluyen N,N-dimetil, N'-3,4-diclorofenil-urea (Duron), N'-3-clorofenil-urea (Monuron) y, preferiblemente N,N-(4-metil-m-fenileno bis[N',N'-dimetilurea] (p. ej. Dyhard UR500 disponible de Degussa). Cuando un acelerador está presente en un elemento precursor de la matriz C, el elemento debe ser separado de los elementos de la matriz R mediante una o más barreras penetrables con el fin de evitar un curado prematuro del material preimpregnado.

60 Elementos precursores de la matriz M se forman mezclando una resina termoendurecible con uno o más agentes de curado. La combinación de resina termoendurecible y agente de curado se selecciona de modo que no tenga lugar un curado apreciable durante el almacenamiento a temperatura ambiente. Agentes de curado y aceleradores altamente reactivos no son adecuados para uso en formar elementos precursores de la matriz M. Las cantidades relativas de resina termoendurecible y agente de curado se pueden variar en función de la cantidad de otros elementos precursores

de la matriz R y C que estén presentes en el material preimpregnado. Las cantidades relativas de resina termoendurecible y agente de curado se eligen para asegurar un curado completo del material preimpregnado, limitando al mismo tiempo cualesquiera reacciones de curado a la temperatura ambiente.

- 5 Elementos precursores de la matriz M ilustrativos incluyen combinaciones de resinas termoendurecibles con agentes de curado polímeros terminados en amina tales como 4,4'-DDS y 3,3'-DDS. Se pueden utilizar agentes de curado y/o aceleradores más reactivos, con la condición de que éstos estén encapsulados con un agente menos reactivo, tal como se conoce en la técnica.
- 10 Material preimpregnado de acuerdo con la presente invención se puede preparar utilizando cualquiera de los procesos de preparación de materiales preimpregnados estándares, con la condición de que la matriz de resina no curada y las capas fibrosas estén configuradas de la manera mostrada en las Figs. 1 y 2 y según se describe arriba. La cantidad total de elementos precursores de la matriz (R, C y M) debería ser de 20% en peso a 80% en peso del peso total del material preimpregnado. El peso total del material de la barrera penetrable variará de casi 0% en peso, cuando las barreras se componen todas de gas, a aproximadamente 80% en peso cuando se utilizan materiales de barrera termo-fusibles y/o porosos (incluidas las capas fibrosas 10, 11 ó 12).

El material preimpregnado debería almacenarse a temperaturas que no son mayores que las temperaturas ambiente. Durante el proceso de curado, el material preimpregnado se calienta hasta una temperatura durante un tiempo de curado suficiente que es apropiado para asegurar un curado completo de una combinación particular de resina-agente de curado. Para resinas epoxídicas, el material preimpregnado se mantiene a la temperatura ambiente o por debajo antes de ser calentado hasta las temperaturas de curado del orden de 120°C a 200°C durante tiempos de curado del orden de 1 a 2 horas o más. Se puede utilizar cualquiera de los sistemas de curado típicos, incluidos el autoclave, el moldeo en vacío y el moldeo por presión. Las temperaturas de almacenamiento y los parámetros de curado para otros sistemas de resina termoendurecible son bien conocidos, y el material preimpregnado de la presente que incorpora elementos precursores de matriz de este tipo se puede almacenar y curar de la misma manera que el material preimpregnado convencional.

30 Habiendo descrito así formas de realización ilustrativas de la presente invención, debe señalarse por parte de los expertos en la técnica que las descripciones son solamente ilustrativas y que se pueden realizar otras diversas alternativas, adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención no está limitada por las formas de realización arriba descritas, sino que únicamente está limitada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material preimpregnado adaptado para el almacenamiento a una temperatura de almacenamiento en o por debajo de la temperatura ambiente, en donde dicho material preimpregnado sufre un curado cuando dicho material preimpregnado se calienta hasta una temperatura de curado, comprendiendo dicho material preimpregnado: un material fibroso; en donde el material fibroso comprende, además,
- 10 elementos precursores de la matriz, seleccionándose dichos elementos precursores de la matriz del grupo que consiste en: elementos de resina que comprenden una resina termoendurecible, elementos de curado que comprenden un elemento de curado para dicha resina termoendurecible; y elementos completamente formulados que comprenden una mezcla de resina termoendurecible y un elemento de curado para dicha resina termoendurecible; y
- 15 zonas de barrera situadas entre los elementos precursores de la matriz para formar una red de descarga de gas para proporcionar un escape multi-dimensional de gas de dicho material preimpregnado cuando dicho material preimpregnado se calienta a dicha temperatura de curado durante el curado de dicho material preimpregnado.
- 20 2. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende barreras penetrables que definen zonas de barrera situadas entre dichos elementos precursores de la matriz, en donde dichos elementos precursores de la matriz fluyen a dichas zonas de barrera cuando dicho material preimpregnado se calienta a dichas temperaturas de curado durante el curado de dicho material preimpregnado.
- 25 3. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dichas barreras penetrables comprenden un material seleccionado del grupo que consiste en gas, polímeros termo-fusibles, dicha capa fibrosa y materiales porosos.
- 30 4. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha red de descarga de gas comprende zonas de descarga de gas que se extienden lateralmente a través de dicho material preimpregnado y transversalmente a través de dicho material preimpregnado.
- 35 5. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha red de descarga de gas comprende un material seleccionado del grupo que consiste en gas, polímeros termo-fusibles, dicha capa fibrosa y materiales porosos.
- 40 6. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dichas zonas de descarga de gas comprenden dichas zonas de barrera.
- 45 7. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos elementos precursores de la matriz están situados en las dos caras de dicha capa fibrosa.
- 50 8. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material preimpregnado comprende dos capas de elementos precursores de la matriz orientados en ángulos uno con relación a otro.
- 55 9. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos elementos precursores de la matriz consisten en dichos elementos de resina y dichos elementos de curado.
- 60 10. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dichos elementos de resina están situados en una cara de dicha capa fibrosa, y dichos elementos de curado están situados en la otra cara de dicha capa fibrosa.
11. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dichos elementos de resina están situados en la misma cara de dicha capa fibrosa que dichos elementos de curado.
12. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende dos capas fibrosas que definen un material preimpregnado de múltiples capas, teniendo dicho material preimpregnado de múltiples capas una zona central situada entre dichas capas fibrosas y dos zonas exteriores situadas en caras opuestas de dicho material preimpregnado de múltiples capas.
13. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende barreras penetrables que definen zonas de barrera situadas entre dichos elementos precursores de la matriz, en donde dichos elementos precursores de la matriz fluyen a dichas zonas de barrera cuando dicho material preimpregnado se calienta hasta dicha temperatura de curado durante el curado de dicho material preimpregnado.
14. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dichas barreras penetrables comprenden un material seleccionado del grupo que consiste en gas, polímeros termo-fusibles, dicha capa fibrosa y materiales porosos.

15. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicha red de descarga de gas comprende zonas de descarga de gas que se extienden lateralmente a través de dicho material preimpregnado y transversalmente a través de dicho material preimpregnado.
- 5 16. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dichas zonas de descarga de gas comprenden dichas zonas de barrera.
17. Un material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dichos elementos precursores de la matriz consisten en dichos elementos de resina y dichos elementos de curado.

