

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 765**

51 Int. Cl.:

B32B 27/38 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11716120 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2560816**

54 Título: **Material compuesto para aplicaciones estructurales**

30 Prioridad:

21.04.2010 US 764636

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

12.08.2014

73 Titular/es:

**HEXCEL CORPORATION (50.0%)
11711 Dublin Boulevard
Dublin, California 94568, US y
HEXCEL COMPOSITES, LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BOYLE, MAUREEN;
BLAIR, DANA;
WU, YE-JUI;
WANG, YEN-SEINE;
FLORYANCIC, BRYCE y
MACKENZIE, PAUL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 484 765 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto para aplicaciones estructurales

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

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

10 2. Descripción de la técnica relacionada

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

15 El material compuesto pre-impregnado (prepreg) se usa ampliamente en la fabricación de piezas de material compuesto. El prepreg es una combinación de una resina no curada y un refuerzo de fibras, que está en una forma que está preparada para ser moldeada y curada en la pieza de material compuesto final. Al pre-impregnar el refuerzo de fibras con resina, el fabricante puede controlar cuidadosamente la cantidad y la ubicación de resina que se impregna en la red de fibras, y se asegura que la resina se distribuye en la red según se desea. Es bien sabido
20 que la cantidad relativa de fibras y resina en una pieza de material compuesto, y la distribución de la resina dentro de la red de fibras, tienen un gran efecto sobre las propiedades estructurales de la pieza. El prepreg es un material preferido para uso en la fabricación de piezas estructurales o que soportan cargas y, particularmente, piezas estructurales para aplicaciones aeroespaciales, tales como alas, fuselajes, mamparos y superficies de control. Es importante que estas piezas tengan suficiente resistencia, tolerancia a daños, tenacidad a la fractura interlaminar y otros requisitos establecidos de manera habitual para dichas piezas.
25

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

El prepreg puede estar también en forma de segmentos cortos de cinta unidireccional troceada que están orientados aleatoriamente para formar una estera no tejida de cinta unidireccional troceada. Este tipo de prepreg se conoce como prepreg "troceado cuasi-isotrópico". El prepreg troceado cuasi-isotrópico es similar al prepreg de estera de fibra no tejida más tradicional, excepto que las cortas longitudes de la cinta unidireccional troceada (chips) están orientadas aleatoriamente en la estera en lugar de fibras cortadas.
35

La resistencia a la tracción de un material compuesto curado viene determinada en gran medida por las propiedades individuales de la fibra de refuerzo y la resina de la matriz, así como por la interacción entre estos dos componentes. Además, la proporción en volumen de fibra-resina es un factor importante. Los compuestos curados que están bajo tensión tienden a fallar a través de un mecanismo de daño acumulado debido a múltiples roturas por tracción de los filamentos de fibras individuales situados en las estopas de refuerzo. Una vez que los niveles de estrés en la resina contigua a los extremos de los filamentos rotos se hacen demasiado grandes, el material compuesto completo puede fallar. Por lo tanto, la resistencia de la fibra, la resistencia de la matriz y la eficiencia de la disipación de la tensión en las proximidades de los extremos de los filamentos rotos contribuirá a la resistencia a la tracción de un material compuesto curado.
40
45

En muchas aplicaciones, es deseable maximizar la propiedad de resistencia a la tracción del material compuesto curado. Sin embargo, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción pueden dar como resultado, a menudo, efectos negativos sobre otras propiedades deseables, tales como el comportamiento de la compresión y la tolerancia a daños de la estructura del material compuesto. Además, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción pueden tener efectos impredecibles sobre la pegajosidad y el tiempo de vida a temperatura ambiente del prepreg. La pegajosidad o adhesividad del prepreg no curado se conoce comúnmente como "pegajosidad". La pegajosidad del prepreg no curado es de considerable importancia durante las operaciones de estratificación y moldeo. El prepreg con poca o ninguna pegajosidad es difícil de formar en laminados que se puedan ser moldeados para formar piezas de material compuesto. Por el contrario el prepreg con demasiada pegajosidad puede ser difícil de manipular y también difícil de colocar en el molde. Es deseable que el prepreg tenga la cantidad correcta de pegajosidad para asegurar una manipulación sencilla y buenas características de laminado/moldeo. En cualquier intento de aumentar
50
55

la resistencia y/o la tolerancia a daños de un material compuesto curado determinado, es importante que la pegajosidad del prepreg no curado permanezca dentro de límites aceptables para asegurar una manipulación y un moldeo adecuados del prepreg.

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

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

20 Como alternativa, la aplicación de un revestimiento o "apresto" a la fibra puede reducir la resistencia de la unión resina-fibra. Este enfoque es bien conocido en materiales compuestos de fibra de vidrio, pero también puede aplicarse a materiales compuestos reforzados con fibras de carbono. Usando estas estrategias, es posible conseguir aumentos significativos en la resistencia a la tracción. Sin embargo, las mejoras vienen acompañadas de una disminución en las propiedades, tales como la resistencia a la compresión después de impacto (CAI), lo que requiere una resistencia elevada de unión entre la matriz de resina y las fibras.
25

Otro enfoque alternativo es usar una resina de matriz de módulo más bajo. Una resina de módulo bajo reduce el nivel de estrés que se acumula en la proximidad inmediata de los filamentos rotos. Esto se consigue normalmente seleccionando resinas con un módulo intrínsecamente más bajo (por ejemplo ésteres de cianato), o incorporando un ingrediente, tal como un elastómero (butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxi [CTBN], butadieno-acrilonitrilo terminado en amina [ATBN] y similares). Las combinaciones de estos diversos enfoques son también conocidas.
30

La selección de resinas de módulo más bajo puede aumentar la resistencia a la tracción del material compuesto. La resina de módulo más bajo tiende a tener mayor tolerancia a daños, que se mide típicamente por un incremento en la resistencia a la compresión después de impacto (CAI). Sin embargo, la mejor en la CAI puede dar como resultado una disminución en la resistencia a la compresión con un orificio abierto (OHC). En consecuencia, es muy difícil conseguir un aumento simultáneo tanto en la compresión con un orificio abierto como en la tolerancia a daños.
35

Normalmente, se usan múltiples capas de prepreg para formar piezas de materiales compuestos para aplicaciones estructurales que tienen una estructura laminada. La deslaminación de dichas piezas de material compuesto es un modo de fallo importante. La deslaminación ocurre cuando dos capas se despegan una de la otra. Los factores importantes que limitan el diseño incluyen tanto la energía necesaria para iniciar una deslaminación como la energía necesaria para propagarla. La iniciación y el crecimiento de una deslaminación se determinan a menudo examinando la tenacidad a la fractura de Modo I y Modo II. Normalmente, la tenacidad a la fractura se mide con materiales compuestos que tienen una orientación de fibra unidireccional. La tenacidad a la fractura interlaminar de un material compuesto se cuantifica usando los ensayos G1c (Double Cantilever Beam) y G2c (End Flex Notch). En el Modo I, el fallo de laminado preagrietado está gobernado por las fuerzas de desprendimiento y, en el Modo II, la grieta se propaga por las fuerzas de cizallamiento. La tenacidad a la fractura interlaminar G2c está relacionada con la CAI. Los materiales prepreg que exhiben altas tolerancias a daños tienen también valores elevados de CAI y G2c.
40
45

Una manera sencilla de aumentar la tenacidad a la fractura interlaminar ha sido aumentar la ductilidad de la resina de la matriz mediante la introducción de hojas termoplásticas como hojas intercaladas entre las capas de prepreg. Sin embargo, este enfoque tiende a proporcionar materiales rígidos, no pegajosos, que son difíciles de usar. Otro enfoque ha sido el de incluir una capa intermedia de resina dura de aproximadamente 25 a 30 micrómetros de grosor entre las capas de fibra. El producto de prepreg incluye una superficie rica en resina, que contiene partículas termoplásticas duras delgadas. Para el material reforzado con capa intermedia, a pesar de que los valores iniciales de la tenacidad a la fractura en Modo [Pi] es aproximadamente cuatro veces más alta que la de los prepreps de fibra de carbono sin capa intermedia, el valor de la tenacidad a la fractura disminuye a medida que la grieta se propaga y converge a un valor bajo, que es casi el mismo que el del sistema no intercalado. Finalmente, los valores promedio de G2c alcanzan un máximo a medida que la grieta se mueve desde la región interlaminar muy resistente (rica en resina) del material compuesto a la zona intralaminar menos resistente (fibra).
50
55

Aunque muchos prepreps existentes son muy adecuados para su uso deseado a la hora de proporcionar piezas de materiales compuestos que son fuertes y tolerantes a daños, sigue existiendo todavía una necesidad continua de

proporcionar un prepreg que puede ser usado para fabricar piezas de materiales compuestos para aplicaciones estructurales que tengan niveles altos de resistencia (por ejemplo, resistencia a la compresión), y que tengan tanto tolerancia a daños (CAI) como tenacidad a la fractura interlaminar (G1c y G2c) elevados.

- 5 El documento US 2010/087587 describe materiales compuestos con propiedades de carbonización mejoradas.
El documento WO 2008/130484 describe material compuesto con mezcla de termoplásticos.

Sumario de la invención

10 Según la presente invención, se proporciona un material compuesto pre-impregnado (prepreg) que puede ser moldeado para formar piezas de materiales compuestos que tienen altos niveles de resistencia (OHC), tolerancia a daños (CAT) y tenacidad a fractura interlaminar (G1c, G2c). Esto se consigue sin causar ningún impacto negativo sustancial sobre las características físicas o químicas del prepreg no curado o la pieza de material compuesto curada.

15 Los materiales compuestos pre-impregnados de la presente invención se componen de fibras de refuerzo y una matriz de resina no curada. La matriz de resina no curada incluye un componente de resina epoxídica hecho de una o más resinas epoxídicas difuncionales y/o multifuncionales. La matriz de resina incluye además un componente de termoplástico soluble y un agente de curado. Como una característica de la presente invención, la matriz de resina incluye adicionalmente una mezcla de partículas insolubles que incluyen tanto partículas elásticas como partículas rígidas. Se descubrió que una mezcla de partículas insolubles tanto elásticas como rígidas proporciona un prepreg que se puede moldear para formar piezas de material compuesto que tienen una alta resistencia compresiva (OHC), tolerancia a daños (CAI) y tenacidad interlaminar (G1c y G2c).

20 Los beneficios de alta resistencia compresiva, tolerancia a daños y tenacidad interlaminar proporcionados por la presente invención se obtienen sin afectar sustancialmente a las otras propiedades físicas deseables del prepreg (por ejemplo, pegajosidad y tiempo de vida a temperatura ambiente) o el material compuesto curado resultante (por ejemplo, unión matriz-fibra, resistencia, disipación de esfuerzo, comportamiento de compresión y similares). En consecuencia, las piezas de material compuesto y estructuras obtenidas usando el material compuesto no curado de la presente invención son particularmente muy adecuadas para aplicaciones estructurales, tales como estructuras primarias en aviación.

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

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en perspectiva de un avión, que representa estructuras de avión primarias ejemplares que se pueden obtener usando materiales compuestos según la presente invención.

35 La FIG. 2 es una vista parcial de una pala de rotor de helicóptero, que representa estructuras de avión primarias ejemplares que se pueden obtener usando materiales compuestos según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 Las composiciones de resina de matriz no curadas según la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de situaciones en las que se desee una resina epoxídica endurecida termoplástica. Aunque las composiciones de resina epoxídica no curadas se pueden usar solas, las composiciones se combinan generalmente con un soporte fibroso para formar materiales compuestos. Los materiales compuestos pueden estar en forma de prepreg, prepreg parcialmente curado, o una pieza final completamente curada. La expresión "no curado", cuando se usa en relación con prepreg, resina de matriz o material compuesto, pretende cubrir artículos que se pueden haber sometido a cierto curado, pero que no se han curado completamente para formar la pieza o estructura de material compuesto final.

45 Aunque los materiales compuestos se pueden usar para cualquier fin pretendido, preferiblemente se usan en vehículos aeroespaciales, y se prefieren particularmente para uso en avión comercial y militar. Por ejemplo, los materiales compuestos se pueden usar para obtener estructuras de avión no primarias (secundarias). Sin embargo, el uso preferido del material compuesto es para aplicaciones estructurales, tales como estructuras de avión primarias. Las estructuras o piezas de avión primarias son aquellos elementos de avión de ala fija o de ala giratoria que sufren esfuerzo significativo durante el vuelo que son esenciales para que el avión mantenga un vuelo controlado. Los materiales compuestos también se pueden usar para otras aplicaciones estructurales para obtener piezas y estructuras que soporten carga en general.

50 La FIG. 1 representa un avión de ala fija en 10 que incluye un número de estructuras y piezas de avión primarias ejemplares que se pueden obtener usando materiales compuestos según la presente invención. Las piezas o estructuras primarias ejemplares incluyen el ala 12, fuselaje 14 y ensamblaje de cola 16. El ala 12 incluye un número de piezas de avión primarias ejemplares, tales como alerones 18, borde de ataque 20, aletas anteriores (eslats) 22

de alas, deflectores 24, borde de salida 26 y flaps 28 de borde de salida. El montaje de cola 16 también incluye un número de piezas primarias ejemplares, tales como timón de dirección 30, aleta 32, estabilizador horizontal 34, elevadores 36 y cola 38. La FIG. 2 representa las porciones terminales exteriores de una pala 40 de rotor de helicóptero que incluyen un larguero 42 y una superficie exterior 44 como estructuras de avión primarias. Otras estructuras de avión primarias ejemplares incluyen largueros de alas, y una variedad de bridas, clips y conectores que conectan piezas primarias juntas para formar estructuras primarias.

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

Los materiales compuestos pre-impregnados de la presente invención se componen de fibras de refuerzo y una matriz de resina no curada. Las fibras de refuerzo pueden ser cualquiera de las configuraciones de fibras convencionales que se usan en la industria de prepregs. La matriz incluye un componente de resina epoxídica que puede incluir resinas epoxídicas difuncionales, pero preferiblemente incluye una combinación con de resinas epoxídicas aromáticas trifuncionales y tetrafuncionales. La matriz de resina incluye además un componente de termoplástico soluble, un componente en partículas insoluble y un agente de curado. Tal como se describirá detalladamente más adelante, una característica de la presente invención es que el componente en partículas incluye tanto partículas elásticas como partículas rígidas. Se descubrió que los materiales compuestos que contienen una mezcla de partículas elásticas insolubles y partículas rígidas insolubles tienen una resistencia (OHC), tolerancia a daños (CAI) y tenacidad interlaminar (G1c, G2c) inesperadamente elevadas, las cuales se requieren para aplicaciones estructurales.

El componente de resina epoxídica puede incluir una resina epoxídica difuncional. Se puede usar cualquier resina epoxídica difuncional. Se entenderá que esto incluye cualquier resina epoxídica adecuada que tenga dos grupos epoxi funcionales. La resina epoxídica difuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica o heterocíclica.

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

Aunque se puede usar resina epoxídica difuncional, se prefiere que el componente de resina epoxídica esté compuesto de una combinación de resinas epoxídicas multifuncionales y particularmente una combinación de resinas epoxídicas trifuncionales y tetrafuncionales. Las resinas epoxi multifuncionales preferentes son aquellas que son trifuncionales o tetrafuncionales. Las resinas epoxídicas multifuncionales pueden ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas o heterocíclicas. Las resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: novolacas epoxídicas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles dialifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxídicas aromáticas, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidines y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas, o cualquier combinación de los mismos. El componente de resina epoxídica debería constituir de 40 a 65 por ciento en peso de la matriz.

Se entenderá que una resina epoxídica trifuncional tiene los tres grupos epoxídicos sustituidos bien directamente o bien indirectamente en una orientación para o meta en el anillo fenilo en la cadena principal del compuesto. La orientación meta es preferida. Se entenderá que una resina epoxídica tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxídicos sustituidos bien directamente o bien indirectamente en una orientación meta o para en el anillo fenilo en la cadena principal del compuesto.

El anillo fenilo también puede estar sustituido adicionalmente con otros grupos sustituyentes no epoxídicos adecuados. Los grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquínilo, alcóxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralquilo, halo, nitro o radicales ciano. Los grupos sustituyentes no epoxídicos adecuados pueden estar enlazados al anillo fenilo en las posiciones para u orto, o pueden estar enlazados en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi. Las resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente en Mitsubishi Gas Chemical Company (Chiyoda-Ku, Tokyo, Japón) bajo el nombre Tetrad-X), y Erisys GA-240 (en CVC

- 5 Chemicals, Morrestown, New Jersey). Las resinas epoxídicas trifuncionales, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: novolacas epoxídicas 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 los mismos.
- Una resina epoxídica trifuncional preferente es triglicidil meta-aminofenol. Triglicidil meta-aminofenol está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) bajo los nombres comerciales Araldite MY0600 o MY0610, y en Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) bajo el nombre comercial ELM-120.
- 10 Los ejemplos adicionales de resina epoxídica multifuncional adecuada incluyen, a modo de ejemplo, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM, disponible comercialmente como Araldite MY720 y MY721 en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza), o ELM 434 en Sumitomo), triglicidil éter de para-aminofenol (disponible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 en Huntsman Advanced Materials), resinas epoxídicas basadas en dicitropentadieno, tales como Tactix 556 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials), tris-(hidroxifenilo), y resina epoxídica basada en metano, tal como Tactix 742 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas incluyen DEN 438 (en Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (en Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (en Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (en Huntsman Advanced Materials). TGDDM (MY720 y MY721) es una resina epoxídica tetrafuncional preferida.
- 15 Se prefiere que la matriz de resina incluya de 25 a 40 por ciento en peso de resina epoxídica trifuncional, y 10 a 20 por ciento en peso de resina epoxídica tetrafuncional. Es más preferida una matriz de resina que contenga de 30 a 35 por ciento en peso de resina epoxídica trifuncional y 13 a 17 por ciento en peso de resina epoxídica tetrafuncional. Se prefiere una combinación de triglicidil metaminofenol (MY0600 o MY0610) con TGDDM (MY720 o MY721).
- 20 La matriz de resina no curada de la presente invención también incluye un componente termoplástico que es soluble en la resina epoxídica. Se puede usar cualquier polímero termoplástico soluble adecuado que se ha usado como agente de endurecimiento. Típicamente, el polímero termoplástico se añade a la mezcla de resina como partículas que se disuelven en la mezcla de resina mediante calentamiento antes de la adición de las partículas insolubles y del agente de curado. Una vez que el agente termoplástico está sustancialmente disuelto en el precursor de resina de la matriz caliente (es decir, la mezcla de resinas epoxídicas), el precursor se enfría y se añaden los ingredientes que quedan (agente de curado y partículas insolubles).
- 25 Los termoplásticos ejemplares que se pueden usar como el componente termoplástico soluble incluyen cualquiera de los siguientes termoplásticos que deben ser solubles en el componente epoxídico: polietersulfona, polieterimida y polisulfona.
- 30 Se prefiere polietersulfona (PES) para uso como el componente termoplástico soluble. PES se vende con el nombre comercial Sumikaexcel 5003P, que está comercialmente disponible en Sumitomo Chemicals. Las alternativas a 5003P son Solvay polyethersulphone 105RP, o los grados no terminados en hidroxilo tales como Solvay 1054P. Se prefiere que la matriz de resina no curada incluya de 10 a 20 por ciento en peso del componente termoplástico. Es más preferida la matriz de resina no curada que contiene de 12 a 18 por ciento en peso de componente termoplástico soluble. Es muy preferida la matriz de resina que contiene de 13 a 15 por ciento en peso de componente termoplástico soluble.
- 35 Según la presente invención, la matriz de resina no curada incluye un componente de partículas insolubles que está compuesto de una combinación de partículas elásticas y partículas rígidas. Estas partículas no se disuelven durante el proceso de curado, y permanecen en la zona entre capas del material compuesto curado. La cantidad de partículas insolubles en la matriz de resina no curada es preferiblemente de 10 a 30 por ciento en peso. Son más preferidas las matrices de resina que contienen de 15 a 25 por ciento en peso de partículas insolubles. Son muy preferidas las matrices de resina que contienen de 18 a 22 por ciento en peso de partículas insolubles.
- 40 A fin de proporcionar valores relativamente altos de OHC, CAI, G1c y G2c, la relación en peso de partículas elásticas a partículas rígidas debería ser de alrededor de 1:1,3 a 1:2,5. Son más preferidas las relaciones en peso de partículas elásticas a partículas rígidas de entre 1:1,3 y 1:2,1. Es muy preferida la relación en peso de partículas elásticas a partículas rígidas de alrededor de 1:1,9, que produce un pico en los valores de OHC, CAI, G1c y G2c.
- 45 Los ejemplos de partículas rígidas adecuadas incluyen poliamidaimida (PAI) y poliamida (PA). Las partículas rígidas tienen temperaturas de transición vítrea (T_g) que están por encima de la temperatura ambiente (22°C). Las partículas rígidas son más duras que las partículas elásticas. Además, las partículas rígidas no se deforman tan fácilmente como las partículas elásticas. Las partículas rígidas tienen un módulo de Young de entre 100 y 1000 ksi. Preferiblemente, el módulo de Young de las partículas rígidas está entre 200 y 800 ksi.
- 50 Las partículas de poliamida vienen en una variedad de grados que tienen diferentes temperaturas de fusión, dependiendo de la poliamida particular y el peso molecular de la poliamida. Las partículas de poliamida según la presente invención tienen puntos de fusión superiores a 190°C y menores que 240°C. Esto está muy por encima de
- 55

las temperaturas de curado típicas de los prepregs epoxídicos. De manera que se produce poca disolución, si la hay, de las partículas durante el curado. Se prefiere que las partículas de poliamida tengan un módulo de Young entre 200 y 400 ksi, siendo particularmente preferido un módulo de alrededor de 300 ksi.

5 Las partículas de poliamida adecuadas contienen poliamida 6 (caprolactama - PA6) como ingrediente principal, pero también contienen cantidades menores de poliamida 12 (laurolactama - PA12), poliamida 11, con la condición de que la temperatura de fusión de la partícula permanezca por encima de la temperatura de curado de la matriz de resina. Las partículas deberían tener tamaños de partícula por debajo de 100 micrómetros. Se prefiere que el tamaño de las partículas esté comprendido entre 5 y 60 micrómetros, y más preferentemente entre 10 y 30 micrómetros. Se prefiere que el tamaño medio de partículas sea aproximadamente 20 micrómetros. Las partículas deberían ser sustancialmente esféricas. Las partículas pueden ser fabricadas mediante polimerización aniónica según la solicitud PCT WO2006/051222, mediante coextrusión, polimerización por precipitación, polimerización en emulsión, o mediante molienda criogénica. Las partículas de poliamida adecuadas que pueden usarse como partículas rígidas según la presente invención están disponibles comercialmente en Arkema de Francia, bajo el nombre comercial Orgasol.

15 Orgasol 1002 D NAT1 es un ejemplo de una partícula de poliamida preferida. Orgasol 1002 D NAT1 está compuesto de 100% de PA6. El módulo de Young de las partículas de Orgasol 1002 D NAT1 es alrededor de 300 ksi. Las partículas (como se suministran) tienen un grado de cristalinidad igual a 51%, una temperatura de transición vítrea (T_g) de 26°C, una densidad de 1,15 (ISO 1183), un peso molecular de 60.200 (g/mol) con un punto de fusión de 217°C y un tamaño medio de partículas de 20 micrómetros. Otro ejemplo de partícula rígida adecuada es Orgasol 20 3202 D Nat 1 que contiene partículas de copolímero de PA6/PA12 (80% de PA6 y 20% de PA12). Las partículas (como se suministran) tienen un grado de cristalinidad igual a 43%, una T_g de 29°C, una densidad de 1,09 (ISO 1183), un peso molecular de 60.800 (g/mol) y una viscosidad en disolución de 1,01. Las partículas de copolímero de poliamida en Orgasol 3202 D Nat 1 tienen un tamaño medio de partículas de 20 micrómetros y un punto de fusión de 194°C. Si se desea, la cantidad de PA12 en el copolímero puede ser aumentada por encima del 20%, siempre que el punto de fusión de las partículas no caiga por debajo de la temperatura de curado para la matriz, y preferentemente 25 esté al menos 10°C por encima de la temperatura de curado.

Se prefiere que la matriz de resina incluya partículas de PA, y que la cantidad de partículas de PA esté en el intervalo de 1 a 5 por ciento en peso de la matriz de resina total. Son más preferidas las cantidades de partículas de PA en el intervalo de 2-4 por ciento en peso.

30 Las partículas de PAI adecuadas están comercialmente disponibles como TORLON 4000T o TORLON 4000TF de Solvay Advanced Polymers (Alpharetta, GA). El intervalo del tamaño medio preferido de partículas para las partículas de PAI es de 8 micrómetros a 20 micrómetros. Las partículas de PAI tienen un módulo de Young de alrededor de 600 ksi. Se prefiere que la matriz de resina incluya partículas de PAI, y que la cantidad de partículas de PAI esté en el intervalo de 5 a 12 por ciento en peso de la matriz de resina total. Son más preferidas las cantidades 35 de partículas de PAI en el intervalo de 6-12 por ciento en peso.

Los ejemplos de partículas elásticas adecuadas incluyen partículas que están compuestas principalmente de poliuretano. Las partículas deberían contener al menos 95 por ciento en peso de polímero de poliuretano. También se pueden usar otras partículas elásticas que están compuestas de elastómero de peso molecular elevado que es insoluble en la resina epoxídica. El módulo de Young de las partículas elásticas debería estar por debajo de 10 ksi. 40 La T_g de las partículas elásticas debería estar a temperatura ambiente (22°C) o inferior.

Las partículas de poliuretano que contienen una pequeña cantidad (menos de 5 por ciento en peso) de sílice son un tipo preferido de partícula elástica. Las partículas de poliuretano que están disponibles de Aston Chemicals (Aylesbury, UK) con el nombre comercial SUNPU-170 son un tipo preferido de partícula de poliuretano. SUNPU-170 45 está compuesto de polímero cruzado de HDI/trimetilol hexil-lactona, sílice. Las partículas contienen alrededor de 95 a 99 por ciento en peso de polímero de uretano, y 1 a 5 por ciento en peso de sílice. Las partículas son microesferas que oscilan en diámetro desde 5 micrómetros hasta 20 micrómetros. Las partículas de poliuretano adecuadas también están disponibles en Kobo Products (South Plainfield, NJ) con el nombre comercial BPD-500, BP-500T y BP-500W. Estas partículas también están compuestas de polímero cruzado de HDI/trimetilol hexil-lactona y sílice. Las partículas también son microesferas que oscilan en tamaño desde 10 micrómetros hasta 15 micrómetros. Las 50 microesferas de BPD-500 contienen de 1 a 3 por ciento en peso de sílice y de 97 a 99 por ciento en peso de poliuretano.

El valor K de una partícula es una medida de la elasticidad de la partícula, e indica la fuerza requerida para lograr niveles específicos de deformación. Valor de $K = (3/2^{1/2})(F)(S^{-3/2})(R^{-1/2})$, en el que S es el desplazamiento de la muestra, y R es el radio de la muestra. Una máquina ejemplar que se usa para determinar los valores de K es la máquina de ensayo de microcompresión Shimadzu (MCTM-500). El valor de K a una deformación del 10% para 55 partículas elásticas según la presente invención debería estar por debajo de 25. Preferiblemente, las partículas elásticas tendrán un valor de K a una deformación del 10% que está por debajo de 10. Son muy preferidas partículas elásticas, tales como SUNPU-170 y otras partículas de poliuretano, que tienen valores de K a una deformación del 10% de 5 e inferior. El valor de K de SUNPU-170 a una deformación del 10% es alrededor de 2,4.

El valor de K de partículas rígidas según la presente invención a una deformación del 10% debería estar por encima de 50. Por ejemplo, las partículas de poliamida tienen típicamente valores de K a una deformación del 10% que están por encima de 80. Las partículas de poliamida preferidas tendrán un valor de K a una deformación del 10% de entre 90 y 110. Las partículas de poliamidamida tienen valores de K que son mayores que las partículas de poliamida.

Los tamaños de las partículas y las cantidades relativas de las partículas rígidas y elásticas se seleccionan de manera que no sólo se logren los niveles deseados de OHC, CAI, G1c y G2c, sino también de manera que la viscosidad de la composición de resina epoxídica esté dentro de un intervalo que sea adecuado para la preparación del prepreg. Se prefiere que la viscosidad de la resina sea la misma que la viscosidad de las resinas endurecidas de alto comportamiento existentes que se usan actualmente en la industria aeroespacial para obtener prepreg, incluyendo prepreg troceado cuasi-isotrópico. A fin de lograr la combinación deseada de propiedades de resina no curada y propiedades de material compuesto curado según la presente invención, se prefiere que la porción de partículas rígidas del componente en partículas insoluble contenga al menos dos tipos diferentes de partículas rígidas en las cantidades descritas aquí.

Una combinación preferida de partículas rígidas incluye PAI y PA. Las relaciones en peso preferidas de PAI a PA oscilan de 2:1 a 4:1, siendo particularmente preferidas las relaciones en peso de entre alrededor de 2:1 y 3,8:1. Se prefiere que la combinación de partículas rígidas de PAI y PA se use con partículas elásticas de poliuretano. También se prefiere que la relación en peso de partículas de poliuretano a partículas de PA deba ser de alrededor de 3,0:1 a 1,5:1. Son más preferidas las relaciones en peso de partículas de poliuretano a partículas de PA de entre 1,0:1 y 2,5:1. Es muy preferida una relación en peso de partículas de poliuretano a partículas de PA de alrededor de 2,3:1. Estas relaciones preferidas de partículas de poliuretano a partículas de PA son particularmente deseables cuando la cantidad de PAI está entre 6 y 12 por ciento en peso de la matriz de resina total.

La matriz de resina no curada incluye al menos un agente de curado. Los agentes de curado adecuados son aquellos que facilitan el curado de los compuestos con funcionalidad epoxi de la invención y, particularmente, facilitan la polimerización por apertura de anillo de dichos compuestos epoxi. En una realización particularmente preferente, dichos agentes de curado incluyen aquellos compuestos que se polimerizan con el compuesto o compuestos epoxifuncionales, en la polimerización por apertura de anillo de los mismos. Pueden usarse dos o más de dichos agentes de curado, en combinación.

Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido náutico (NA), anhídrido metilnáutico (MNA - disponible en Aldrich), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, NJ), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA - disponible a partir en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido endometiltetrahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilen-tetrahidroftálico (anhídrido cloréntico - disponible en Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, IL), anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA - disponible en Aldrich), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebácico y polianhídrido poliazelaico.

Otros agentes de curado adecuados son las aminas, incluyendo aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diamino-difenilmetano, y las poliaminosulfonas, tales como 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS - disponible en Huntsman), 4-aminofenil sulfona y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS).

Los agentes de curado adecuados pueden incluir también polioles, tales como etilenglicol (EG - disponible en Aldrich), poli(propilenglicol), y poli(alcohol vinílico), y las resinas de fenol-formaldehído, tales como la resina de fenol-formaldehído, que tiene un peso molecular medio de alrededor de 550-650, la resina de p-t-butilfenol-formaldehído, que tiene un peso molecular medio de alrededor de 600-700, y la resina de p-n-octilfenol-formaldehído, que tiene un peso molecular medio de alrededor de 1.200-1.400, que están disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, en Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, NY). Además, como las resinas de fenol-formaldehído, también es adecuada una combinación de guanamina CTU, y resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular de 398, que está disponible comercialmente como CG-125 en Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, NJ).

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

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

Todavía otros agentes de curado adecuados incluyen 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaespiro[5,5]undecano, que está disponible comercialmente como ATU, en Ajinomoto USA Inc., así como dihidrazida alifática, que está disponible comercialmente como Ajicure UDH, también en Ajinomoto USA Inc., y polisulfuro terminado en mercapto, que está disponible comercialmente como LP540, en Morton International, Inc., Chicago, Ill.

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

Los agentes de curado preferidos ejemplares incluyen 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS), ambas disponibles comercialmente en Huntsman. El agente de curado debería estar presente en una cantidad que oscila de 10 a 30 por ciento en peso de la matriz de resina no curada. Preferiblemente, la cantidad
15 de agente de curado estará entre 15 y 25 por ciento en peso de la matriz de resina no curada.

3,3'-DDS es un agente de curado preferido. Preferiblemente se usa como el único agente de curado en cantidades que oscilan de 16 a 25 por ciento en peso. El uso de cantidades sustanciales de 4,4'-DDS menos reactivo como el agente curado no se prefiere. El uso del 3,3'-DDS, más reactivo, para curar formulaciones de matriz de resina de la presente invención proporciona una mayor resistencia en los materiales compuestos curados sin reducir la tolerancia
20 a daños y la tenacidad interlaminar. Además, las propiedades del prepreg, tales como pegajosidad y tiempo de vida a temperatura ambiente no se ven afectadas excesivamente.

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

Los aceleradores adecuados son cualquiera de los compuestos urona que se han usado normalmente. Los ejemplos específicos de aceleradores, que pueden ser usados solos o en combinación, incluyen N,N-dimetil, N'-3,4-diclorofenil urea (Diuron), N'-3-clorofenil urea (Monuron), y preferentemente N,N-(4-metil-m-fenileno bis[N',N'dimetilurea] (por ejemplo, Dyhard UR500 disponible en Degussa).
35

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

Las partículas conductoras adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen cualquiera de las siguientes, ya sea solas o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, grados conductores de carbono, fullereno esférico, partículas de carbono, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. Pueden usarse también cargas revestidas de metal, por ejemplo partículas de carbono revestidas con níquel y partículas de cobre revestidas con plata.
40

Si se desea, la resina de la matriz no curada puede incluir una resina polimérica termoendurecible no epoxídica. Una vez curada, una resina termoendurecible no es adecuada para la fusión y el re-moldeo. Los materiales de resina termoendurecible no epoxídica adecuados para la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas de éster de vinilo, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de éster de cianato, polímeros de epóxido, o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, la resina termoendurecible se selecciona de resinas epoxídicas, resinas de éster de cianato, bismaleimida, éster de vinilo, benzoxazina y resinas fenólicas. Si se desea,
45 la matriz puede incluir resinas adicionales adecuadas que contienen grupos fenólicos, tales como resinas a base de resorcinol, y resinas formadas mediante polimerización catiónica, tales como copolímeros de DCPD - fenol. Otras resinas adecuadas adicionales son resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.
50

La matriz de resina no curada se fabrica según el procesamiento de matriz de prepreg estándar. En general, las diversas resinas epoxídicas se mezclan entre sí a temperatura ambiente o superior (dependiendo de las viscosidades de las resinas) para formar una mezcla de resinas a la que se añade el componente termoplástico. A continuación, esta mezcla se calienta a una temperatura elevada (típicamente alrededor de 120°C – 130°C) durante un tiempo suficiente para disolver sustancialmente el termoplástico o termoplásticos. A continuación, la mezcla se enfría hasta alrededor de 80°C – 90°C o inferior (dependiendo de la viscosidad de la mezcla), y las partículas
55

termoplásticas insolubles y otros aditivos, si los hay, se mezclan entonces en la resina. La resina se enfría entonces adicionalmente hasta alrededor de 70°C – 80°C o inferior, si es necesario, y se añade el agente de curado para formar la resina de matriz final que se impregna en el refuerzo de fibras. En un procedimiento preferido, una vez que se ha disuelto el termoplástico soluble, la mezcla se enfría hasta alrededor de 80°C y se añaden todos los ingredientes restantes, incluyendo el agente de curado.

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

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

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

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

Una matriz de resina no curada preferida ejemplar incluye de 27 a 38 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); de 10 a 20 por ciento en peso de para-glicidil amina tetrafuncional (resina epoxídica tetrafuncional); de 10 a 20 por ciento en peso de polietersulfona (componente termoplástico); de 5 a 15 por ciento en peso de poliamidaimida (componente en partículas insoluble); de 1 a 5 por ciento en peso de partículas de poliamida (componente en partículas insoluble); de 5 a 9 por ciento en peso de partículas de poliuretano (componente en partículas insoluble); y de 13 a 23 por ciento en peso de 3,3'-DDS (agente de curado).

Una matriz de resina no curada particularmente preferida incluye alrededor de 32 a 34 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); alrededor de 14 a 16 por ciento en peso de para-glicidil amina tetrafuncional (resina epoxídica tetrafuncional); alrededor de 13 a 15 por ciento en peso de polietersulfona (componente termoplástico); alrededor de 6 a 11 por ciento en peso de poliamidaimida (componente en partículas insoluble); alrededor de 2 a 4 por ciento en peso de partículas de poliamida (componente en partículas insoluble); alrededor de 6 a 8 por ciento en peso de partículas de poliuretano (componente en partículas insoluble); y alrededor de 17 a 19 por ciento en peso de 3,3'-DDS (agente de curado).

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

Las piezas de material compuesto obtenidas a partir del prepreg mejorado de la presente invención encontrarán aplicación en la fabricación de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselajes, mamparas y similares), pero también serán útiles para otras aplicaciones estructurales de alto rendimiento en las industrias de automoción, de ferrocarril, marina y de energía, en las que se necesita una elevada resistencia a la tracción, resistencia a la compresión, tenacidad a la fractura interlamina y resistencia a daños por impacto.

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

EJEMPLO 1

5 Una formulación de resina ejemplar preferida según la presente invención se expone en la TABLA 1. Se preparó una matriz de resina mezclando los ingredientes epoxi a temperatura ambiente con la polietersulfona para formar una mezcla de resina que se calentó hasta 130°C durante 60 minutos para disolver completamente la polietersulfona. La mezcla se enfrió hasta 80°C y se añadieron el resto de los ingredientes (partículas de poliamidaimida, partículas de poliuretano, partículas de poliamida y agente de curado) y se mezcló a fondo.

TABLA 1

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
33,04	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0600)
14,87	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
13,99	Polietersulfona (Sumikaexcel 5003P)
10,00	Poliamidaimida (Torton 4000TF)
7,00	Partículas de poliuretano (SUNPU-170)
3,00	Partículas de poliamida (Orgasol 1002 D Nat 1)
18,1	Agente de curado de tipo diamina aromática (3,3'-DDS)

10 El prepreg ejemplar se preparó impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con la formulación de resina de la TABLA 1. Las fibras de carbono unidireccionales se usaron para obtener un prepreg en el que la resina de matriz correspondía al 35 por ciento en peso del peso total del prepreg no curado y el peso superficial de fibra era de 190 gramos por metro cuadrado (g/m²). Se preparó una variedad de estratificaciones de prepreg usando procedimientos estándar de fabricación de prepreg. Los prepreg se curaron en un autoclave a 180°C durante alrededor de 2 horas. A continuación, los prepregs curados se sometieron a ensayos estándar para determinar su resistencia compresiva con orificio abierto, tolerancia a daños, y tenacidad a la fractura interlaminar, tal como se describe a continuación.

15 La compresión con orificio abierto (OHC) se determinó a temperatura ambiente usando un laminado cuasi-isotrópico de 16 capas. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en un autoclave, y proporcionó un grosor nominal de 3 mm (0,12 pulgadas). La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se mecanizaron y se ensayaron según el método de ensayo Boeing BSS 7260. Los valores están normalizados a un grosor de laminado curado nominal de 0,30 cm (0,12 pulgadas).

20 La compresión después de impacto (CAI) después de un impacto de 200 in-lb se determinó usando un laminado cuasi-isotrópico de 24 capas. El laminado se curó a 180°C durante 2 horas en el autoclave. El grosor del laminado final fue alrededor de 4,5 mm (0,18 pulgadas). La consolidación se verificó mediante C-scan. Las muestras se mecanizaron, se sometieron a impacto y se ensayaron según el método de ensayo Boeing BSS7260. Los valores están normalizados a un grosor de laminado curado nominal de 0,46 cm (0,18 pulgadas).

25 G1c y G2c son ensayos estándar que proporcionan una medida de la tenacidad a la fractura interlaminar del laminado curado. G1c y G2c se determinaron como se indica a continuación. Un laminado unidireccional de 20 capas se curó con una película de polímero de fluoroetileno (FEP) de 7,62 centímetros (3 pulgadas) insertada a lo largo de un borde, en el plano medio de la estratificación, perpendicular a la dirección de la fibra para actuar como un iniciador de grieta. El laminado se curó durante 2 horas a 180°C en un autoclave, y proporcionó un grosor nominal de 3,8 mm (0,15 pulgadas). La consolidación se verificó mediante C-scan. Tanto G1c como G2c se mecanizaron a partir del mismo laminado curado. G1c se ensayó según el método de ensayo Boeing BSS7273, y G2c se ensayó según BMS 8-276. Los valores de G1c y G2c no se normalizaron.

30 El prepreg curado tuvo una OHC de 53 ksi, una CAI de 51 ksi, una G1c de 2,1 in-lb/in², y una G2c de 14 in-lb/in².

EJEMPLOS COMPARATIVOS

35 Se obtuvieron prepreg comparativos C1, C2 y C3 y se ensayaron de la misma manera como el prepreg ejemplar preferido descrito anteriormente. C1 fue idéntico al Ejemplo 1, excepto que la cantidad de partículas de poliuretano se cambió a 10 por ciento en peso, y la cantidad de partículas de poliamida se cambió a 0 por ciento en peso. C2 también fue idéntico al Ejemplo 1, excepto que la cantidad de partículas de poliuretano se cambió a 0 por ciento en

5 peso, y la cantidad de partículas de poliamida se cambió a 10 por ciento en peso. C3 fue también idéntico al Ejemplo 1, excepto que la cantidad de partículas de poliuretano se cambió a 5 por ciento en peso, y la cantidad de partículas de poliamida se cambió a 5 por ciento en peso. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 2, en la que las cantidades relativas de partículas de poliuretano y partículas de poliamida se muestran entre paréntesis. Los pesos relativos de partículas elásticas (poliuretano) y partículas rígidas (poliamidaimida y poliamida) son: 7/3 para el Ejemplo 1; 10/10 para C1; 0/20 para C2 y 5/15 para C3.

Tabla 2

	OHC	CAI	G1c	G2c
Ejemplo 1 (7/3)	53	51	2,10	14
Comparativo 1 (10/0)	50,5	50,7	1,81	4,7
Comparativo 2 (0/10)	50,7	43,0	1,55	5,3
Comparativo 3 (5/5)	48,7	48,4	1,67	11

10 Como se puede ver a partir de la TABLA 2, los cuatro valores medidos alcanzan un pico cuando las cantidades relativas de partículas de poliuretano y partículas de poliamida son 7 por ciento en peso y 3 por ciento en peso (7/3), respectivamente. Este pico en los cuatro valores ensayados fue inesperado. Por ejemplo, Comparativo 1 (10/0) tiene una mayor CAI y G1c que Comparativo 2 (0/10), pero menores valores de OHC y G2c: Comparativo 1 (10/0) tiene mayores valores de OHC, CAI y G1c que Comparativo 3 (5/5), pero tiene un valor de G2c mucho menor. Comparativo 2 (0/10) tiene un valor mayor de OHC que Comparativo 3, pero tiene menores valores de CAI, G1c y G2c. Los Ejemplos Comparativos demuestran que los valores de OHC, CAI, G1c y G2c varían aleatoriamente a medida que las cantidades relativas de partículas de poliuretano y de poliamida se varían entre 10/0 y 0/10. Es inusual e inesperado que los cuatro valores medidos alcanzaron un pico cuando las cantidades relativas de partículas de poliuretano y de poliamida alcanzaron 7/3. Los valores relativamente elevados para OHC, CAI, G1c y G2c hacen a los materiales compuestos según la presente invención particularmente muy adecuados para uso en aplicaciones estructurales, tales como estructuras primarias de aviones.

15 Como se demuestra en los ejemplos y comparativos, se alcanza un pico inesperado en todos los valores medidos por el Ejemplo 1 a una relación de partículas de poliuretano a partículas de poliamida de alrededor de 2,3:1 (7/3). Esto corresponde a una relación en peso de partículas elásticas (7 por ciento en peso de partículas de poliuretano) a partículas rígidas (10 por ciento en peso de poliamidaimida y 3 por ciento en peso de poliamida) de 1:1,9. La relación en peso de PAI a PA para la realización ejemplar preferida (Ejemplo 1) es 3,3:1.

20 También son de esperar valores relativamente elevados de OHC, CAI, G1c y G2c cuando la relación en peso de partículas elásticas a partículas rígidas está entre 1:1,3 y 1:2,1. Menos preferidas pero todavía aceptables para aplicaciones estructurales son las relaciones en peso de partículas elásticas a partículas rígidas de entre 1:1,3 y 1:2,5. También son de esperar valores relativamente elevados de OHC, CAI, G1c y G2c cuando la relación de partículas de poliuretano a partículas de poliamida está entre 2,0:1 y 2,5:1. Menos preferidas pero aún aceptables para aplicaciones estructurales son las relaciones en peso de partículas de poliuretano a partículas de poliamida de entre 3,0:1 y 1,5:1.

30 Habiendo descrito de este modo realizaciones ejemplares de la presente invención, se debería observar por los expertos en la técnica que las descripciones aquí son solamente ejemplares, y que se pueden realizar otras diversas alternativas, adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. En consecuencia, la presente invención no está limitada por las realizaciones descritas anteriormente, sino que está limitada solamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto no curado para uso en aplicaciones estructurales que comprende:
un refuerzo fibroso;
una matriz de resina no curada que comprende:
- 5 un componente de resina epoxídica;
un componente termoplástico soluble;
un componente en partículas insoluble que comprende partículas rígidas y partículas elásticas, en el que dichas partículas elásticas comprenden partículas de poliuretano; y
un agente de curado.
- 10 2. Un material compuesto no curado para uso en aplicaciones estructurales según la reivindicación 1, en el que dicho componente de resina epoxídica comprende una resina epoxídica trifuncional y una resina epoxídica tetrafuncional, en el que dicha resina epoxídica trifuncional es preferiblemente meta-glicidil amina trifuncional.
3. Un material compuesto no curado para uso en aplicaciones estructurales según la reivindicación 1, en el que el mencionado componente termoplástico soluble comprende polietersulfona.
- 15 4. Un material compuesto no curado para uso en aplicación estructural según la reivindicación 1, en el que dichas partículas rígidas se seleccionan del grupo que consiste en partículas de poliamida y partículas de poliamidaimida.
5. Un material compuesto no curado para uso en aplicación estructural según la reivindicación 1, en el que la relación en peso de partículas elásticas a partículas rígidas oscila de 1:1,3 a 1:2,5.
- 20 6. Un material compuesto no curado para uso en aplicaciones estructurales según la reivindicación 5, en el que dichas partículas elásticas comprenden partículas de poliuretano, y dichas partículas rígidas comprenden partículas de poliamidaimida y partículas de poliamida.
7. Un material compuesto para uso en aplicación estructural según la reivindicación 1, en el que dicha matriz de resina no curada se ha curado.
- 25 8. Un material compuesto según la reivindicación 7, en el que dicho material compuesto forma al menos parte de una estructura de avión primaria.
9. Un método para obtener un prepreg para uso en aplicaciones estructurales, comprendiendo dicho método las etapas de:
proporcionar una resina no curada que comprende:
- 30 un componente de resina epoxídica;
un componente termoplástico soluble;
un componente en partículas insoluble que comprende una mezcla de partículas que comprende partículas rígidas y partículas elásticas, en el que dichas partículas elásticas comprenden partículas de poliuretano;
un agente de curado; y
- 35 combinar dicha resina no curada con un refuerzo fibroso para proporcionar dicho prepreg.
10. Un método según la reivindicación 9, en el que dicho componente de resina epoxídica comprende una resina epoxídica trifuncional y una resina epoxídica tetrafuncional, en el que dicha resina epoxídica trifuncional es preferiblemente una meta-glicidil amina trifuncional.
- 40 11. Un método según la reivindicación 9, en el que dicho componente termoplástico soluble comprende polietersulfona.
12. Un método según la reivindicación 9, en el que dichas partículas rígidas se seleccionan del grupo que consiste en partículas de poliamidaimida y partículas de poliamida.
13. Un método según la reivindicación 9, en el que la relación en peso de partículas elásticas a partículas rígidas oscila de 1:1,3 a 1:2,5.
- 45 14. Un método según la reivindicación 13, en el que dichas partículas elásticas comprenden partículas de

poliuretano, y dichas partículas rígidas comprenden partículas de poliamidaimida y partículas de poliamida.

15. Un método según la reivindicación 9, que incluye la etapa adicional de curar dicha resina no curada para formar una pieza de material compuesto curada, en el que dicha pieza de material compuesto curada forma al menos parte de una estructura primaria de un avión.

