

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 905**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2011 E 11764637 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2627709**

54 Título: **Epoxi endurecida con termoplástico resistente a disolventes**

30 Prioridad:

12.10.2010 US 902302

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

28.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WANG, YEN-SEINE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 554 905 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

Epoxi endurecida con termoplástico resistente a disolventes

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a resinas epoxi que están endurecidas con materiales termoplásticos. Tales resinas endurecidas se usan para preparar piezas compuestas de alto rendimiento. Más particularmente, la presente invención se refiere a aumentar la resistencia de tales epoxis endurecidas con termoplástico a la fisuración y agrietamiento que puede ocurrir cuando las epoxis curadas se exponen a disolventes, tales como metil etil cetona (MEK).

15 2. Descripción de la técnica relacionada

Los materiales compuestos típicamente están compuestos de una matriz de resina y fibras de refuerzo como los dos constituyentes principales. Se usan ampliamente matrices de resina que contienen una o más resinas epoxis como un ingrediente principal. A menudo se requieren materiales compuestos para trabajar en entornos exigentes, tal como en el campo aeroespacial, donde los límites físicos y las características de las piezas compuestas son de importancia crítica.

25 Un material compuesto preimpregnado (*prepreg*) se usa ampliamente en la fabricación de piezas compuestas. Un preimpregnado es una combinación de resina no curada y un refuerzo de fibra, que están en una forma que está lista para moldeo y curación en la pieza compuesta final. Preimpregnando el refuerzo de fibra con resina, el fabricante puede controlar cuidadosamente la cantidad y localización de resina que se impregna en la red de fibras y asegurar que la resina se distribuya en la red según se desee. Se sabe bien que la cantidad relativa de fibras y resina en una pieza compuesta y la distribución de resina dentro de la red de fibra tiene un gran efecto sobre las propiedades estructurales de la pieza. El preimpregnado es un material preferido para su uso en la fabricación de piezas de soporte de carga o estructurales y, particularmente, de piezas estructurales aeroespaciales tales como alas, fuselajes, mamparos y superficies de control. Es importante que estas piezas tengan resistencia, tolerancia a daños, tenacidad de fractura interlaminar suficientes y otros requisitos que se establecen rutinariamente para tales piezas.

35 Los refuerzos de fibra que se usan habitualmente en preimpregnado aeroespacial son materiales textiles tejidos multidireccionales o una cinta unidireccional que contiene fibras que se extienden paralelas entre sí. Las fibras típicamente están en forma de haces de numerosas fibras individuales o filamentos que se denominan "estopa". Las fibras o estopas también pueden trocearse y orientarse aleatoriamente en la resina para formar una malla no tejida. Estas diversas configuraciones de refuerzo de fibra están impregnadas con una cantidad cuidadosamente controlada de resina no curada. El preimpregnado resultante típicamente se coloca entre capas protectoras y se enrolla para almacenamiento o transporte a la instalación de fabricación.

45 Un preimpregnado también puede estar en forma de segmentos cortos de cinta unidireccional troceada que se orientan aleatoriamente para formar una malla no tejida de cinta unidireccional troceada. Este tipo de preimpregnado se denomina preimpregnado "troceado de forma casi isotrópica". El preimpregnado troceado de forma casi isotrópica es similar al preimpregnado de malla de fibra no tejida tradicional, excepto por que las cortas longitudes de cinta unidireccional troceada (astillas) están orientadas aleatoriamente en la malla en lugar de las fibras troceadas.

50 La resistencia a la tracción de un material compuesto curado está dictada en gran medida por las propiedades individuales de la fibra de refuerzo y la resina de matriz, así como por la interacción entre estos dos componentes. Además, la relación en volumen fibra-resina es un factor importante. Los materiales compuestos curados que están bajo tensión tienden a fallar a través de un mecanismo de daño acumulado que surge de múltiples roturas por tracción de los filamentos de fibra individuales localizados en las estopas de refuerzo. Una vez que los niveles de tensión en la resina adyacente a los extremos de filamentos rotos se hacen demasiado grandes, todo el material compuesto puede fallar. Por lo tanto, la resistencia de la fibra, la resistencia de la matriz de resina y la eficacia de la disipación de tensiones en las proximidades de los extremos de un filamento roto contribuyen todas a la resistencia a la tracción de un material compuesto curado.

60 En muchas aplicaciones, es deseable maximizar la propiedad de resistencia a la tracción del material compuesto curado. Sin embargo, los intentos por maximizar la resistencia a la tracción a menudo pueden dar como resultado efectos negativos sobre otras propiedades deseables tales como el rendimiento de compresión, la tolerancia a daños y la resistencia al ataque por disolventes. Además, los intentos de maximizar la resistencia a la tracción tienen efectos impredecibles sobre la viscosidad, la adherencia y la vida en el exterior de la matriz de resina.

65 La viscosidad de la resina no curada es un factor importante que debe tenerse en consideración cuando se forma un preimpregnado. La viscosidad de la resina debe ser suficientemente baja para asegurar que los componentes de la

resina puedan mezclarse completamente y después impregnarse plenamente en las fibras de refuerzo. La viscosidad de la resina también debe ser suficientemente alta para asegurar que la resina no fluya en ningún grado sustancial durante el almacenamiento o tendido del preimpregnado. Las resinas que no tienen viscosidades que satisfagan estos requisitos básicos no pueden usarse para preparar preimpregnados. En un intento por aumentar la resistencia y/o tolerancia al daño de un material compuesto curado dado, es importante que la viscosidad de la resina no curada permanezca dentro de límites aceptables.

La pegajosidad o adherencia del preimpregnado no curado comúnmente se denomina "adherencia". La adherencia del preimpregnado no curado es una consideración importante durante las operaciones de tendido y moldeo. El preimpregnado con poca o ninguna adherencia es difícil de formar en laminados que puedan moldearse para formar piezas compuestas. A la inversa, el preimpregnado con demasiada adherencia puede ser difícil de manipular y también es difícil de colocar en el molde. Es deseable que el preimpregnado tenga la cantidad correcta de adherencia para asegurar una fácil manipulación y buenas características de laminado/moldeo. En un intento por aumentar la resistencia y/o tolerancia al daño de un material compuesto curado dado, es importante que la adherencia del preimpregnado no curado permanezca dentro de límites aceptables para asegurar una manipulación y moldeo adecuados del preimpregnado.

La "vida en el exterior" del preimpregnado es la cantidad de tiempo que el preimpregnado puede exponerse a las condiciones ambiente antes de experimentar un grado inaceptable de curado. La vida en el exterior del preimpregnado puede variar ampliamente dependiendo de una diversidad de factores, aunque principalmente está controlada por la formulación de resina que se usa. La vida en el exterior del preimpregnado debe ser suficientemente larga para permitir operaciones normales de manipulación, tendido y moldeo que pueden conseguirse sin que el preimpregnado experimente niveles inaceptables de curado. En un intento por aumentar la resistencia y/o tolerancia al daño de un material compuesto curado dado, es importante que la vida en el exterior del preimpregnado no curado permanezca tan larga como sea posible para permitir un tiempo suficiente para procesar, manipular y tender el preimpregnado antes del curado.

Un método común para aumentar el rendimiento de tracción del material compuesto es cambiar la superficie de la fibra para debilitar la resistencia del enlace entre la matriz y la fibra. Esto puede conseguirse reduciendo la cantidad de tratamiento en superficie electrooxidativo de la fibra después de la grafitización. Reducir la resistencia de enlace de la fibra de matriz introduce un mecanismo para disipación de tensiones en los extremos del filamento expuesto por ruptura del enlace interfacial. Esta ruptura de enlace interfacial proporciona un aumento en la cantidad de daño por tracción que una pieza compuesta puede soportar antes de fallar por tensión.

Como alternativa, aplicar un recubrimiento o "apresto" a la fibra puede reducir la resistencia de enlace resina-fibra. Este enfoque se conoce bien en compuestos de fibra de vidrio, pero también puede aplicarse a compuestos reforzados con fibras de carbono. Usando estas estrategias, es posible conseguir aumentos significativos en la resistencia a la tracción. Sin embargo, las mejoras van acompañadas de una disminución en otras propiedades, tales como la resistencia a la compresión después de impacto (CAI), que requiere una alta resistencia de enlace entre la matriz de resina y las fibras.

Otro método para aumentar el rendimiento de tracción del material compuesto y la resistencia al daño es incluir uno o más materiales termoplásticos en la matriz de resina epoxi. Se ha usado una diversidad de diferentes materiales termoplásticos en una diversidad de diferentes formas para endurecer las resinas epoxi. Por ejemplo, véase la Patente de Estados Unidos n.º 7.754.322.

Se usan comúnmente múltiples capas moldeadas de preimpregnado para formar piezas compuestas para aplicaciones estructurales que tienen una estructura laminada. El deslaminado de tales piezas compuestas es un modo de fallo importante. El deslaminado ocurre cuando dos capas se desunen entre sí. Los factores limitantes de diseño importantes incluyen tanto la energía necesaria para iniciar un deslaminado como la energía necesaria para propagarlo. El inicio y crecimiento de un deslaminado a menudo se determina examinando la tenacidad de fractura en Modo I y Modo II. La tenacidad de fractura normalmente se mide usando materiales compuestos que tienen una orientación de fibra unidireccional. La tenacidad de fractura interlaminar de un material compuesto se cuantifica usando los ensayos G1c (Doble Viga en Voladizo) y G2c (Flexión de Muesca en el Extremo). En el Modo I, el fallo del laminado preagrietado está gobernado por las fuerzas de desprendimiento y en el Modo II la grieta se propaga por fuerzas de cizalladura. La tenacidad de fractura interlaminar G2c está relacionada con la CAI. Los materiales preimpregnados que presentan altas tolerancias al daño tienden también a tener altos valores de CAI y G2c.

El preimpregnado curado también debe ser resistente al ataque por disolventes y otros productos químicos a los que la pieza compuesta curada puede estar expuesta. Un ensayo común para determinar los efectos interactivos disolvente-tensión sobre las resinas curadas es deformar una muestra de resina curada doblando la muestra y después exponiendo dicha muestra deformada a un disolvente dado u otro compuesto químico durante un periodo de tiempo, que típicamente es del orden de unos pocos días o mayor. La muestra se comprueba para agrietamiento por tensión y/o fisuración en diversos momentos durante el periodo de ensayo. Las muestras típicamente se deforman por torsión del 0% a aproximadamente el 2%. La deformación varía proporcionalmente a la longitud de arco de la muestra, que es una característica de una curva clotoide (espiral). El aparato de ensayo usado para

inducir la curva clotoide a la muestra se conoce como "plantilla de deformación de la clotoide". El uso de la plantilla de deformación de la clotoide permite que una única muestra de ensayo se doble para proporcionar deformaciones en todo el intervalo de ensayo.

5 Se considera que las muestras de resina son altamente resistentes al ataque por un disolvente dado si no presentan ninguna grieta cuando se someten hasta una deformación máxima del 2% en la plantilla de deformación de la clotoide y se exponen al disolvente durante 7 días a temperatura ambiente. Para ser adecuadas para su uso en aplicaciones aeroespaciales, las resinas epoxi curadas deben ser altamente resistentes al ataque por disolventes a los que puede exponerse la resina. Es importante que se tomen medidas para reforzar y/o endurecer una resina epoxi sin reducir inadvertidamente la resistencia de las resinas al ataque por disolventes.

10 Aunque muchos preimpregnados existentes son muy adecuados para su uso pretendido para proporcionar piezas compuestas que sean fuertes y tolerantes al daño, sigue habiendo una necesidad de proporcionar un preimpregnado que pueda usarse para preparar piezas compuestas para aplicaciones estructurales que tengan altos niveles de resistencia (por ejemplo resistencia a la compresión), alta tolerancia al daño (CAI) y tenacidad de fractura interlaminar (G1c y G2c) y que presenten una alta resistencia al ataque por disolventes.

15 El documento DATABASE CAPLUS jpn kokai tokkyo koho con n.º de acceso a la base de Datos 2003:596626 desvela composiciones de resina libres de halógeno.

20 El documento WO 91/02029 A1 desvela una matriz de epoxi endurecida con resina termoplástica de poliimida.

25 El documento CN 101 544 879 desvela un método de preparación para adhesivo epoxi sin disolvente de alta resistencia.

30 El documento WO 95/00823 A1 desvela combinaciones de resina endurecedor/epóxido resistentes a mezclas metanol- o etanol-combustible.

35 El documento WO 94/06876 A1 desvela composiciones de imprimación de epoxi sin VOC acuosas.

40 El documento CN 102 181 251 (A) desvela un adhesivo de resina epoxi modificado por poliimida insaturada y un método de preparación de la misma.

45 El documento CN 101597417(A) desvela una resina de matriz epoxi de alta temperatura y alta tenacidad así como un método de preparación y aplicación de la misma.

Sumario de la invención

50 De acuerdo con la invención, se proporciona un uso y método como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

55 De acuerdo con la presente invención se proporcionan resinas no curadas que son adecuadas para su uso en aplicaciones aeroespaciales con altos niveles de resistencia, tolerancia al daño y tenacidad interlaminar que se requieren. La invención es aplicable a resinas epoxi multifuncionales que se endurecen con uno o más materiales termoplásticos y se curan con un agente de curado de diamina convencional, tal como 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS) y/o 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS). La invención está basada, al menos en parte, en el descubrimiento de que usar 4,4'-Bis (p-aminofenoxi) bifenilo (BAPB) en lugar de 3,3'-DDS o 4,4'-DDS como el agente de curado provoca un aumento significativo en la capacidad de tales epoxis endurecidas con termoplástico a resistir el ataque por disolventes.

60 La presente invención cubre resinas no curadas que incluyen un componente de resina epoxi constituido por una resina epoxi trifuncional o una resina epoxi tetrafuncional. La resina no curada incluye además un componente termoplástico y BAPB como el agente de curado. La invención cubre también la resina no curada en combinación con un refuerzo de fibra así como las combinaciones curadas de resina y refuerzo de fibra que son adecuadas para su uso como al menos parte de una estructura principal de una aeronave.

65 El preimpregnado y los métodos de preparación del preimpregnado usando resinas epoxi multifuncionales endurecidas con termoplástico curadas con BAPB también son parte de la presente invención. El preimpregnado es adecuado para su uso en la fabricación de piezas compuestas curadas que son altamente resistentes al ataque por disolventes y que, de lo contrario, serían adecuadas para su uso como al menos parte de una estructura principal de una aeronave.

Las características descritas anteriormente y muchas otras características y ventajas relacionadas con la presente invención se entenderán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada cuando se toman junto con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en perspectiva de una aeronave, que representa estructuras de aeronave principales ejemplares que pueden fabricarse usando materiales compuestos de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 es una vista parcial de una pala del rotor de un helicóptero, que representa estructuras de aeronave principales ejemplares que pueden fabricarse usando materiales compuestos de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

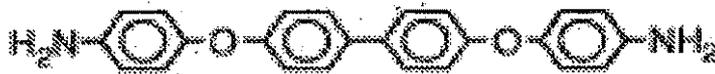
Las composiciones de resina de matriz no curada de acuerdo con la presente invención pueden usarse en una amplia diversidad de situaciones donde se desea una resina epoxi endurecida con termoplástico. Aunque las composiciones de resina epoxi no curadas pueden usarse en solitario, las composiciones generalmente se combinan con un soporte fibroso para formar los materiales compuestos. Los materiales compuestos pueden estar en forma de un preimpregnado, un preimpregnado parcialmente curado o una pieza final completamente curada. El término "no curado", cuando se usa en este documento en relación con el preimpregnado, resina de matriz o material compuesto, pretende cubrir artículos que pueden haberse sometido a algún tipo de curado, pero que no se han curado completamente para formar la pieza o estructura compuesta final.

Aunque los materiales compuestos pueden usarse para cualquier fin pretendido, preferentemente se usan en vehículos aeroespaciales y particularmente de forma preferida para uso en aeronaves civiles y militares. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden usarse para fabricar estructuras de aeronave no principales (secundarias). Sin embargo, el uso preferido del material compuesto es para aplicaciones estructurales, tales como estructuras de aeronaves principales. Las estructuras o piezas de aeronave principales son aquellos elementos de una aeronave de alas fijas o alas rotatorias que experimentan una tensión significativa durante el vuelo y que son esenciales para que la aeronave mantenga un vuelo controlado. Los materiales compuestos pueden usarse también para otras aplicaciones estructurales para fabricar piezas de soporte de carga y estructuras en general.

La Figura 1 representa una aeronave de alas fijas en 10 que incluye un número de estructuras de aeronave principales ejemplares y piezas que pueden fabricarse usando materiales compuestos de acuerdo con la presente invención. Las piezas o estructuras principales ejemplares incluyen el ala 12, el fuselaje 14 y el empenaje 16. El ala 12 incluye un número de piezas de aeronave principales ejemplares tales como alerones 18, borde de ataque 20, largueros del ala 22, deflectores 24, borde de salida 26, hipersustentadores del borde de salida 28. El empenaje 16 incluye también un número de piezas principales ejemplares tales como timón 30, aleta 32, estabilizador horizontal 34, elevadores 31 y cola 38. La Figura 2 representa las porciones del extremo externo de una pala de rotor de helicóptero 40 que incluye una larguero 42 y una superficie externa 44 como estructuras de aeronave principales. Otras estructuras de aeronave principales ejemplares incluyen largueros de las alas y una diversidad de rebordes, pinzas y conectores que conectan las piezas principales entre sí para formar estructuras principales.

La resina no curada y los materiales compuestos preimpregnados (*prepreg*) de la presente invención pueden usarse como sustitutos de la resina no curada y/o preimpregnado existentes que se han usado para formar las piezas compuestas en la industria aeroespacial en cualquier otra aplicación estructural donde se requiera alta resistencia y tolerancia al daño. La invención implica sustituir las formulaciones de resina de la presente invención en lugar de las resinas existentes que se están usando para preparar un preimpregnado. Por consiguiente, las formulaciones de resina de la presente invención son adecuadas para su uso en cualquiera de los procesos convencionales de fabricación y curado de preimpregnados que son adecuados para resinas epoxi endurecidas con termoplástico.

Los materiales compuestos preimpregnados de acuerdo con la presente invención están compuestos de fibras de refuerzo y una matriz de resina no curada. Las fibras de refuerzo pueden tener cualquiera de las configuraciones de fibra convencionales que se usan en la industria de los preimpregnados. La matriz incluye un componente de resina epoxi que incluye una combinación de resinas epoxi aromáticas trifuncionales y tetrafuncionales. La matriz de resina incluye adicionalmente un componente termoplástico y 4,4'-Bis (p-aminofenoxi) bifenilo (BAPB) como el agente de curado. La estructura química para BAPB se muestra a continuación.



Como se analizará con detalle más adelante, una característica de la presente invención es el descubrimiento de que el uso de BAPB para curar resinas epoxi endurecidas con termoplástico produce materiales compuestos curados que son altamente resistentes al ataque por disolventes, tales como MEK.

El componente de resina epoxi está compuesto de una o más resinas epoxi trifuncionales y/o resinas epoxi tetrafuncionales. Se prefiere una combinación de resinas epoxi trifuncionales y tetrafuncionales. Las resinas epoxi multifuncionales pueden ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alifática o heterocíclicas. Las resinas epoxi multifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: epoxi novolacs de fenol y cresol,

glicidil éteres de aductos fenol-aldehído; glicidil éteres de dioles dialifáticos; diglicidil éter; diglicidil éter de dietilenglicol; resinas epoxi aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas; glicidil aminas aromáticas; glicidil imidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de las mismas. El componente de resina epoxi debería suponer del 40 al 65 por

5

Se entenderá que una resina epoxi trifuncional tiene los tres grupos epoxi sustituidos directa o indirectamente en una orientación para o meta sobre el anillo de fenilo en la estructura básica del compuesto. Se entenderá que una resina epoxi tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxi sustituidos ya sea directa o indirectamente en una orientación meta o para en el anillo de fenilo en la estructura básica del compuesto.

10

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

15

20

Una resina epoxi trifuncional preferida es triglicidil meta-aminofenol. El triglicidil meta-aminofenol está disponible en el mercado en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con los nombre comerciales Araldite MY0600 o MY0610 y de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con el nombre comercial ELM-120.

25

Los ejemplos adicionales de resina epoxi multifuncional adecuada incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil metano (TGDDM disponible en el mercado como Araldite MY720 y MY721 de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) o ELM 434 de Sumitomo), triglicidil éter de para aminofenol (disponible en el mercado como Araldite MY 0500 o MY 0510 de Huntsman Advanced Materials), resinas epoxi basadas en dicitlopentadieno tales como Tactix 556 (disponible en el mercado en Huntsman Advanced Materials), resina epoxi basada en tris-(hidroxil fenilo) y metano tal como Tactix 742 (disponible en el mercado en Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN 438 (de Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials). TGDDM (MY720 o MY721) es una epoxi tetrafuncional preferida.

30

35

Se prefiere que la matriz de resina incluya de 20 a 40 por ciento en peso de resina epoxi trifuncional y de 10 a 30 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional. Lo más preferido es una matriz de resina que contenga de 30 a 40 por ciento en peso de resina epoxi trifuncional y de 10 a 20 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional. Una combinación de triglicidil metaaminofenol (MY0600 o MY0610) con TGDDM (MY720 o MY721) es particularmente preferida.

40

La matriz de resina no curada de la presente invención también incluye un componente termoplástico que incluye uno o más materiales termoplásticos que pueden ser solubles o insolubles en la resina epoxi. Se prefiere que el componente termoplástico incluya una combinación de materiales termoplásticos solubles e insolubles.

45

Con respecto a los materiales termoplásticos solubles puede usarse cualquier polímero termoplástico soluble adecuado que se haya usado como agente de endurecimiento. Típicamente, el polímero termoplástico se añade a la mezcla de resina en forma de partículas que se disuelven en la mezcla de resina por calentamiento antes de la adición de las partículas insolubles y el agente de curado. Una vez que el polímero termoplástico se ha disuelto sustancialmente en el precursor de resina de matriz caliente (es decir, la combinación de resinas epoxi), el precursor se enfría y se añaden los ingredientes restantes (agente de curado y termoplásticos insolubles).

50

Los termoplásticos solubles ejemplares que pueden usarse en solitario o en combinación en el componente termoplástico incluyen: poliétersulfona, poliéterimida y polisulfona.

55

La poliétersulfona (PES) se prefiere para su uso como el componente termoplástico soluble. La PES se comercializa con el nombre comercial Sumikaexcel 5003P, que está disponible en mercado en Sumitomo Chemicals. Las alternativas a 5003P son la poliétersulfona Solvay 105RP o VW-10200RP o las calidades no terminadas en hidroxilo tales como Solvay 1054P (Solvay Advanced Polymers- Greenville, SC). El peso molecular de 5003P y VW-10200RP es 46.500 g/mol. La poliéterimida está disponible en General Electric (Pittsfield, MA) con el nombre comercial ULTEM 1000P. Se prefiere que la matriz de resina inoculada incluya de 10 a 20 por ciento en peso del material termoplástico soluble. Lo más preferido es una matriz de resina no curada que contiene de 12 a 18 por ciento en peso de material termoplástico soluble. Las más preferidas son matrices de resina que contienen de 13 a 15 por ciento en peso de material termoplástico soluble.

60

65

El componente termoplástico incluye también preferentemente partículas termoplásticas insolubles. Estas partículas no se disuelven durante el proceso de curado y permanecen dentro de las zonas de intercapa del material compuesto curado. La cantidad de partículas insolubles en la matriz de resina no curada es preferentemente del 5 al 30 por ciento en peso. Las más preferidas son matrices de resina que contienen del 10 al 20 por ciento en peso de partículas insolubles. Aún más preferidas son matrices de resina que contienen del 10 al 16 por ciento en peso de partículas insolubles.

Los ejemplos de partículas termoplásticas adecuadas incluyen partículas de poliamidaimida (PAI) y partículas de poliamida (PA). Las partículas termoplásticas tienen temperaturas de transición vítrea (Tg) que están por encima de temperatura ambiente (22 °C). Se prefieren las partículas de poliamida.

Las partículas de poliamida existen en una diversidad de calidades que difieren en la poliamida o poliamidas particulares presentes en la partícula y el peso molecular y características poliméricas de los polímeros y copolímeros de poliamida, tal como el grado de cristalinidad. Se prefiere que las partículas de poliamida tengan un módulo de Young entre 1.035 y 2.758 MPa (entre 150 y 400 ksi).

Las partículas de poliamida adecuadas contienen poliamida 6 (caprolactama - PA6), poliamida 12 (lauro lactama - PA12), poliamida 11 y copolímeros de estas poliamidas. Las partículas deberían tener tamaños de partícula por debajo de 100 micrómetros. Se prefiere que las partículas tengan un intervalo de tamaño de 5 a 60 micrómetros y más preferentemente de 5 a 30 micrómetros. Las partículas deberían ser sustancialmente esféricas. Las partículas pueden prepararse por polimerización aniónica de acuerdo con la solicitud PCT WO2006/051222, por coextrusión, polimerización por precipitación, polimerización por emulsión o por molienda criogénica. Las partículas de poliamida adecuadas están disponibles en el mercado en Arkema de Francia con el nombre comercial Orgasol.

Orgasol 1002 D NAT1 es una partícula de poliamida ejemplar. Orgasol 1002 D NAT1 está compuesta 100% de PA6. El módulo de Young de las partículas de Orgasol 1002 D NAT1 es de aproximadamente 2.068 MPa (300 ksi). Las partículas tienen un grado de cristalinidad igual al 51%, una temperatura de transición vítrea (Tg) 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 de partícula promedio de 20 micrómetros. Otro ejemplo de una partícula rígida adecuada es Orgasol 3202 D Nat 1 que contiene partículas de copolímero PA6/PA12 (80% PA6 y 20% PA 12) que tienen un grado de cristalinidad igual al 43%, una Tg de 29 °C, una densidad de 1,09 (ISO 1183), un peso molecular de 60.800 (g/mol) y una viscosidad en solución de 1,01. Las partículas de copolímero de poliamida en Orgasol 3202 D Nat 1 tienen un tamaño de partícula promedio de 20 micrómetros y un punto de fusión de 194 °C. La cantidad de PA12 en el copolímero puede aumentar por encima del 20%, si se desea, con la condición de que el punto de fusión de las partículas no caiga por debajo de la temperatura de curado para la matriz y preferentemente esté al menos 10 °C por encima de la temperatura de curado.

Otras partículas de poliamida ejemplares incluyen GRILAMID TR55 y TR90, que están ambas disponibles en EMS Chemie AG (Sumter, Carolina del Sur). GRILAMID TR55 es una poliamida que tiene una estructura básica de polímero alifático, cicloalifático y aromático. TR55 tiene una Tg de aproximadamente 160 °C y un módulo de aproximadamente 2.206 MPa (320 ksi). TR 90 es una poliamida que tiene una estructura básica de polímero alifático y cicloalifático. TR90 tiene una Tg de aproximadamente 155 °C y un módulo de aproximadamente 1.586 MPa (230 ksi).

Se prefiere que la matriz de resina incluya partículas de PA y que la cantidad de partículas de PA esté en el intervalo del 1 al 15 por ciento en peso de la matriz de resina total. Más preferidas son cantidades de partículas de PA en el intervalo del 2-10 por ciento en peso.

Las partículas de PAI adecuadas están disponibles en el mercado como TORLON 4000T o TORLON 4000TF de Solvay Advanced Polymers (Alpharetta, GA). El intervalo de tamaño de partícula promedio para las partículas de PAI es de 8 micrómetros a 20 micrómetros. Las partículas de PAI tienen módulos de Young de aproximadamente 4.137 MPa (600 ksi). La matriz de resina, si se desea, puede incluir partículas de PAI en cantidades hasta el 15 por ciento en peso de la matriz de resina total.

La resina no curada puede incluir también pequeñas cantidades (hasta el 5 por ciento en peso de la matriz de resina total) de partículas elásticas. Las partículas elásticas adecuadas incluyen partículas que están compuestas principalmente de poliuretano. Las partículas elásticas preferentemente contienen al menos un 95 por ciento en peso de polímero de poliuretano. Pueden usarse también otras partículas elásticas que están compuestas de un elastómero de alto peso molecular que es insoluble en epoxi. El módulo de Young de las partículas elásticas debería estar por debajo de 69 MPa (10 ksi). La Tg de las partículas elásticas debería estar a temperatura ambiente (22 °C) o por debajo.

Las partículas de poliuretano que contienen una pequeña cantidad (menos del 5 por ciento en peso) de sílice son un tipo preferido de partícula elástica. Las partículas de poliuretano que están disponibles en Aston Chemicals (Aylesbury, RU) con el nombre comercial SUNPU-170 son un tipo preferido de partícula de poliuretano. SUNPU-170 está compuesto del crosopolímero HDI/trimetilol hexilactona y sílice. Las partículas contienen aproximadamente de

95 a 99 por ciento en peso de polímero de uretano y de 1 a 5 por ciento en peso de sílice. Las partículas son microesferas que varían en diámetro de 5 micrómetros a 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 están compuestas también del crosopolímero HDI/trimetilol hexilactosa y sílice. Las partículas son también microesferas que varían en tamaño de 10 micrómetros a 15 micrómetros. Las microesferas de BPD-500 contienen del 1 al 3 por ciento en peso de sílice y del 97 al 99 por ciento en peso de poliuretano.

Los tamaños de partícula y cantidades relativas de las partículas termoplásticas insolubles y las partículas elásticas se seleccionan de manera que no solo se consiguen los niveles deseados de HOC, CAI, G1c y G2c sino que también la viscosidad de la composición de resina epoxi está dentro de un intervalo que es adecuado para la preparación del preimpregnado. Se prefiere que la viscosidad de la resina sea la misma que la viscosidad de las resinas endurecidas de alto rendimiento existentes que se usan actualmente en la industria aeroespacial para preparar un preimpregnado que incluye un preimpregnado troceado casi isotrópico. Para conseguir la combinación deseada de propiedades de resina no curadas y propiedades de compuesto curado de acuerdo con la presente invención, puede ser necesario combinar dos o más de los materiales termoplásticos descritos anteriormente para proporcionar un componente termoplástico que contiene más de un tipo de partícula termoplástica insoluble.

Se descubrió que usar PES de bajo peso molecular ayuda a mantener la viscosidad de la resina no curada dentro de límites aceptables para la preparación del preimpregnado. Este es especialmente el caso para las resinas no curadas cuando la cantidad de materiales termoplásticos añadidos es hacia el extremo superior del intervalo aceptable y/o cuando las partículas elásticas están incluidas como parte de la mezcla de la resina. Se prefiere que el PES de bajo peso molecular tenga un peso molecular entre 15.000 g/mol y 25.000 g/mol. El PES de bajo peso molecular está disponible en el mercado en Solvay Advanced Polymers como VW-10700RP. El peso molecular de VW-10700RP es de 21.000 g/mol.

Se prefiere usar PES de bajo peso molecular en lugar del PES de alto peso molecular, que típicamente se usa en resinas epoxi endurecidas con termoplástico, si la viscosidad de la resina es demasiado alta. El uso de PES de bajo peso molecular se prefiere también porque contribuye a aumentar la resistencia al disolvente de la resina curada.

Como una característica de la presente invención, la epoxi endurecida con termoplástico se cura usando 4,4'-Bis (p-aminofenoxi) bifenilo (BAPB) como el agente de curado. Pueden usarse isómeros de BAPB, tales como 3,3'-Bis (p-aminofenoxi) bifenilo en lugar de BAPB. La cantidad de BAPB incluido en la resina no curada dependerá de la cantidad y tipo de epoxis presentes en la resina no curada. La cantidad de BAPB debería ser suficiente para asegurar un curado completo de la resina no curada. Esta cantidad puede calcularse basándose en la funcionalidad y cantidad de cada resina epoxi en la formulación. La cantidad de BAPB necesaria para proporcionar un curado completo será entre el 15 y el 45 por ciento en peso de la resina no curada total. El BAPB se añade a las resinas epoxi de la misma manera que otros agentes de curado convencionales tales como 3,3'-DDS o 4,4'-DDS. El BAPB preferentemente se incorpora en la resina curada al mismo tiempo que las partículas termoplásticas insolubles.

La resina no curada puede incluir también ingredientes adicionales tales como agentes para potenciar o modificar el rendimiento y polímeros termoplásticos adicionales con tal de que no afecten negativamente a la viscosidad, la adherencia y la vida en el exterior del preimpregnado o a la resistencia, tolerancia al daño y resistencia a los disolventes de la pieza compuesta curada. Los agentes para potenciar o modificar el rendimiento, por ejemplo, pueden seleccionarse de flexibilizadores, polímeros termoplásticos adicionales, acelerantes, cauchos de carcasa y núcleo, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, absorbedores UV, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad. Los polímeros termoplásticos adicionales adecuados incluyen cualquiera de los siguientes ya sea en solitario o en combinación: poliéter étersulfona (PEES), polifenil sulfona, poliimida, aramida, poliéster, policetona, poliétertercetona (PEEK), poliurea, poliariléter, poliarilsulfuros, policarbonatos, óxido de polifenileno (PPO) y PPO modificado.

Los acelerantes adecuados son cualquiera de los compuestos de urona que se han usado comúnmente. Los ejemplos específicos de acelerantes, que pueden usarse en solitario o en combinación, incluyen N,N-dimetilo, N'-3,4-diclorofenil urea (Diuron), N'-3-clorofenil urea (Monuron) y preferentemente N,N-(4-metil-m-fenilén bis[N',N'-dimetilurea] (por ejemplo, Dyhard UR500 disponible en Degussa).

Las cargas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes, en solitario 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 en solitario o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, calidades conductoras de carbono, buckminsterfullereno, partículas de carbono, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. Pueden usarse también cargas recubiertas con metal, por ejemplo partículas de carbono recubiertas con níquel y partículas de cobre recubiertas con plata.

La resina no curada puede incluir, si se desea, una resina polimérica termoestable no epoxi adicional. Una vez curada, una resina termoestable no es adecuada para fusión y remoldeo. Los materiales de resina termoestable no epoxi para la presente invención incluyen, aunque sin limitación, resinas de fenol formaldehído, urea formaldehído,

1,3,5-triacin-2,4,6-triamina (Melamina), bismaleimida, resinas de éster de fenilo, resinas de benzoxacina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de cianato éster, polímero de epóxido o cualquier combinación de los mismos. La resina termoestable se selecciona preferentemente de resinas epóxido, resinas de éster de cianato, bismaleimida, éster de vinilo, resinas de benzoxacina y fenólicas. Si se desea, la matriz puede incluir resinas adecuadas adicionales que contienen grupos fenólicos, tales como resinas basadas en resorcinol y resinas formadas por polimerización catiónica, tal como copolímeros de DCPD-fenol. Otras resinas adecuadas adicionales más son resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

La resina no curada se prepara de acuerdo con el procesamiento de matriz preimpregnada convencional. En general, las diversas resinas epoxi se mezclan entre sí a temperatura ambiente para formar una mezcla de resina a la que se añade el componente termoplástico. Esta mezcla después se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión de los termoplásticos en el componente termoplástico durante un tiempo suficiente para fundir sustancialmente el termoplástico o termoplásticos. La mezcla después se enfría a temperatura ambiente, o por debajo, y las partículas termoplásticas insolubles, el agente de curado y otros aditivos, si los hubiera, se mezclan después en la resina para formar la resina no curada final que se impregna en el refuerzo de fibra.

La resina no curada se aplica al refuerzo fibroso de acuerdo con cualquiera de las técnicas de fabricación de preimpregnado conocidas. El refuerzo fibroso puede estar total o parcialmente impregnado con la resina no curada. En una realización alternativa, la resina no curada puede aplicarse al refuerzo fibroso de fibra como una película o capa separada que está cerca de y en contacto con el refuerzo fibroso, pero que no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. El preimpregnado típicamente está cubierto en ambos lados con una película protectora y enrollado para almacenamiento y transporte a temperaturas que típicamente se mantienen bastante por debajo de temperatura ambiente para evitar un curado prematuro. Si se desea, puede usarse cualquiera de los otros procesos de fabricación de preimpregnado y sistemas de almacenamiento/transporte.

El refuerzo fibroso del preimpregnado puede seleccionarse entre sistemas de fibra híbridos o mixtos que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de los mismos. El refuerzo fibroso preferentemente se puede seleccionar de cualquier material adecuado tal como fibra de vidrio, fibras de carbono o aramida (poliamida aromática). El refuerzo fibroso preferentemente son fibras de carbono.

El refuerzo fibroso puede comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estirado) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. El uso de fibras agrietadas o selectivamente discontinuas puede facilitar el tendido del material compuesto antes de curarlo totalmente y mejorar su capacidad de conformado. El refuerzo fibroso puede estar en una forma de estructura textil tejida, no rizada, no tejida, unidireccional o multiaxial, tal como un preimpregnado troceado de forma casi isotrópica. La forma tejida puede seleccionarse entre un estilo liso, satinado o de sarga. Las formas no rizadas y multiaxiales pueden tener un número de capas y orientaciones de fibra. Tales estilos y formas se conocen bien en el campo del refuerzo con materiales compuestos y están disponibles en el mercado a partir de un número de empresas, incluyendo Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

El preimpregnado puede estar en forma de cintas continuas, impregnados de estopa, bandas o longitudes troceadas (las operaciones de troceado y ranurado pueden realizarse en cualquier punto después de la impregnación). El preimpregnado puede ser un adhesivo o una película superficial y adicionalmente puede tener embebidos soportes en diversas formas tanto tejidos, tricotados como no tejidos. El preimpregnado puede estar total o solo parcialmente impregnado, por ejemplo para facilitar la retirada de aire durante el curado.

Una resina no curada ejemplar incluye de 27 a 38 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxi trifuncional); de 10 a 20 por ciento en peso de paraglicidil amina tetrafuncional (resina epoxi tetrafuncional); de 10 a 20 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); de 5 a 15 por ciento en peso de poliamidaimida (partícula termoplástica insoluble); de 5 a 15 por ciento en peso de partículas de poliamida (partícula termoplástica insoluble); y de 20 a 30 por ciento en peso de BAPB (agente de curado).

Una resina no curada preferida incluye aproximadamente de 32 a 34 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxi trifuncional); aproximadamente de 14 a 16 por ciento en peso de paraglicidil amina tetrafuncional (resina epoxi tetrafuncional); aproximadamente de 13 a 15 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); de aproximadamente 5 a 10 por ciento en peso de poliamidaimida (partícula termoplástica insoluble); aproximadamente de 5 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida (partícula termoplástica insoluble); y aproximadamente de 23 a 26 por ciento en peso de BAPB (agente de curado).

El preimpregnado puede moldearse usando cualquiera de las técnicas convencionales usadas para formar piezas compuestas. Típicamente, se colocan una o más capas moldeadas de preimpregnado en un molde adecuado y se curan para formar la pieza compuesta final. El preimpregnado de la invención puede curarse total o parcialmente usando cualquier condición de temperatura, presión y tiempo adecuadas conocidas en la técnica. Típicamente, el preimpregnado se curará en un autoclave a temperaturas entre 160 °C y 190 °C. El material compuesto no impregnado puede curarse también usando un método seleccionado de radiación UV-visible, radiación por microondas, haz de electrones, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

Las piezas compuestas fabricadas a partir del preimpregnado mejorado de la presente invención encontrarán una aplicación en la fabricación de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselajes, mamparos y similares), pero también serán útiles para otras aplicaciones estructurales de alto rendimiento en las industrias de automoción, ferroviaria, marina y de la energía donde son necesarias una alta resistencia a la tracción, resistencia a la compresión, tenacidad por fractura interlaminar y resistencia al daño por impacto.

Se ha descubierto que las resinas curadas con BAPB de acuerdo con la presente invención son altamente resistentes al ataque por MEK. Cuando se deforman y sumergen en MEK a temperatura ambiente, las resinas curadas no presentan agrietamiento visible durante al menos 7 días. En vista de la alta resistencia al ataque por MEK de las resinas curadas, se espera que las resinas curadas también sean altamente resistentes al ataque por otros disolventes de tipo cetona, tales como acetona. Las resinas curadas también serán altamente resistentes a disolventes menos agresivos a los que las resinas curadas podrían exponerse durante el uso como parte de una aeronave. Tales disolventes potenciales incluyen fluido hidráulico, combustible para aviones a reacción, gasolina, alcoholes y disolventes orgánicos.

Para que la presente invención se comprenda más fácilmente, se hará referencia ahora a los siguientes ejemplos de la invención.

EJEMPLO 1

En la TABLA 1 se expone una formulación de resina ejemplar de acuerdo con la presente invención. Se preparó una resina de matriz mezclando los ingredientes epoxi a temperatura ambiente con la poliétersulfona para formar una combinación de resina que se calentó a 130 °C durante 60 minutos para disolver completamente la poliétersulfona. La mezcla se enfrió a 80 °C y se añadieron el resto de los ingredientes (partículas de poliamidaimida, partículas de poliamida y agentes de curado de BAPB) y se mezclaron minuciosamente para formar la resina no curada.

TABLA 1

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
33,39	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0610)
15,03	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
14,14	Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P)
9,78	Poliamidaimida (Torlon 4000TF)
3,04	Partículas de poliamida (Orgasol 1002 D Nat 1)
24,63	4,4'-bis (p-aminofenoxi) bifenilo (BAPB)

La resina no curada tenía una viscosidad que era adecuada para su uso en la preparación del preimpregnado. Cuando se impregnó en un refuerzo de fibra, el preimpregnado resultante tenía una adherencia y propiedades de vida en el exterior que son aceptables para su uso en la formación de artículos para moldeo. El preimpregnado ejemplar puede prepararse 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 usan para preparar un preimpregnado en el que la resina de matriz supone hasta aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso total del preimpregnado no curado y el peso por área de la fibra es de aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gsm). Puede prepararse una diversidad de las capas moldeadas de preimpregnado usando procedimientos de fabricación de preimpregnado convencionales. Los preimpregnados se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas.

Se preparó una muestra para ensayo de resistencia a disolvente usando la formulación de resina de la TABLA 1. La resina se formó en una muestra que tenía 4,5 pulgadas (11,4 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de espesor. La resina se curó en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar una muestra de ensayo curada. La muestra de ensayo se deformó en una plantilla de ensayo de clotoide convencional para proporcionar deformaciones que variaban del 0% a un máximo del 2%. La muestra de ensayo deformada se sumergió en MEK a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días. Después de 7 días, no se observaron grietas en la muestra de ensayo. Se observó fisuración por encima del 1,1% de la localización de deformación para la muestra de ensayo.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Una resina comparativa que tenía la formulación expuesta en la TABLA 2 se preparó de la misma manera que en el EJEMPLO 1. La resina es la misma que la resina en el Ejemplo 1, excepto que el BAPB se ha reemplazó por 3,3'-DDS como el agente de curado.

TABLA 2

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
35,52	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0610)
15,99	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
15,04	Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P)
10,75	Poliamidaimida (Torlon 4000TF)
3,23	Partículas de poliamida (Orgasol 1002 D Nat 1)
19,47	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS)

Se preparó una muestra para resistencia a disolvente usando la formulación de resina de la TABLA 2. La resina se formó en una muestra que tenía 4,5 pulgadas (11,5 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de espesor. La resina se curó en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar una muestra de ensayo curada. La muestra de ensayo se deformó en una plantilla de ensayo de clotoide convencional para proporcionar deformaciones que variaban del 0% a un máximo del 2%. La muestra de ensayo deformada se sumergió en MEK a temperatura ambiente y se agrietó en 10 segundos.

10 EJEMPLO 2

En la TABLA 3 se exponen formulaciones de resina ejemplares de acuerdo con la presente invención. Las resinas no curadas se prepararon mezclando el ingrediente epoxi a temperatura ambiente con la poliéterimida (PEI) para formar una combinación de resina que se calentó a 130 °C durante 60 minutos para disolver completamente la PEI. La mezcla se enfrió a 80 °C y se añadió el agente de curado de BAPB y se mezcló minuciosamente para formar la resina no curada.

TABLA 3

2A (% en peso)	2B (% en peso)	Ingrediente
49	46	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0610)
11	17	Poliéterimida (ULTEM 1000P)
40	37	4,4'-bis (p-aminofenoxi) bifenilo (BAPB)

Las resinas no curadas tenían una viscosidad que era adecuada para su uso en la preparación del preimpregnado. Cuando se impregnaron en un refuerzo de fibra, el preimpregnado resultante tendrá propiedades de adherencia y vida en el exterior que son aceptables para su uso en la formación de artículos para moldeo. El preimpregnado ejemplar puede prepararse impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con las formulaciones de resina de la TABLA 3. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para preparar un preimpregnado en el cual la resina de matriz supone aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso total del preimpregnado no curado y el peso por área de la fibra es de aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gsm). Puede prepararse una diversidad de capas moldeadas de preimpregnado usando procedimientos de fabricación de preimpregnado convencionales. Los preimpregnados se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas.

Las muestras para el ensayo de resistencia a disolvente se prepararon usando las formulaciones de resina de la TABLA 3. Las resinas se formaron en muestras que tenían 4,5 pulgadas (11,4 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de grosor. Las resinas se curaron en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar muestras de ensayo curadas. Las muestras de ensayo se deformaron en una plantilla de ensayo de clotoide convencional para proporcionar deformaciones que variaban del 0% a un máximo del 2%. Las muestras de ensayo deformadas se sumergieron en MEK a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días. Después de 7 días, no se observaron grietas en cualquiera de las muestras de ensayo 2A o 2B. Se observó fisuración por encima del 1,1% del punto de deformación para ambas muestras de ensayo 2A y 2 B.

40 EJEMPLO COMPARATIVO 2

Las resinas comparativas que tienen la formulación expuesta en la TABLA 4 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 2. La resina es equivalente a la resina en el Ejemplo 2, excepto que se reemplazó BAPB por 4,4'-DDS como el agente de curado.

45

TABLA 4

2CA (% en peso)	2CB (% en peso)	Ingrediente
57	53	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0610)
11	17	Poliéterimida (ULTEM 1000P)
32	30	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS)

Se prepararon muestras para el ensayo de resistencia al disolvente usando las formulaciones de resina de la TABLA 4. Las resinas se formaron en muestras que tenían 4,5 pulgadas (11,4 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de espesor. Las resinas se curaron en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar muestras de ensayo curadas. Las muestras de ensayo se deformaron en una plantilla de ensayo de clotoide convencional que variaba del 0% a un máximo del 2%. Las muestras de ensayo deformadas se sumergieron en MEK a temperatura ambiente y ambas muestras 2CA y 2CB se agrietaron en 10 segundos.

EJEMPLO 3

En la TABLA 5 se exponen formulaciones de resina ejemplares de acuerdo con la presente invención. Se prepararon resinas no curadas mezclando el ingrediente epoxi a temperatura ambiente con la poliétersulfona (PES) para formar una combinación de resina que se calentó a 130 °C durante 60 minutos para disolver completamente la PES. La mezcla se enfrió a 80 °C y el agente de curado de BAPB se añadió y se mezcló minuciosamente para formar la resina no curada.

TABLA 5

3A (% en peso)	3B (% en peso)	3C (% en peso)	Ingrediente
25	24,5	23,5	Para-glicidil amina trifuncional (MY0510)
25	24,5	23,5	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
15	17	19	Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P)
35	34	34	4,4'-bis (p-aminofenoxi) bifenilo (BAPB)

Las resinas no curadas tenían una viscosidad que era adecuada para su uso en la preparación de preimpregnados. Cuando se impregnaron en un refuerzo de fibra, el preimpregnado resultante tenía propiedades de adherencia y vida en el exterior que son aceptables para su uso en la formación de artículos para molde. Un preimpregnado ejemplar puede prepararse impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con las formulaciones de resina de la TABLA 5. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para preparar un preimpregnado en el que la resina de matriz supone aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso total del preimpregnado no curado y el peso por área de la fibra es de aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gsm). Puede prepararse una diversidad de capas moldeadas de preimpregnado usando procedimientos de fabricación de preimpregnado convencionales. Los preimpregnados se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas.

Las muestras para el ensayo de resistencia a disolvente se prepararon usando las formulaciones de resina de la TABLA 5. Las resinas se formaron en muestras que tenían 4,5 pulgadas (11,4 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de espesor. Las resinas se curaron en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar las muestras de ensayo curadas. Las muestras de ensayo se deformaron en una plantilla de ensayo de clotoide convencional para proporcionar deformaciones que variaban del 0% hasta un máximo del 2%. Las muestras de ensayo deformadas se sumergieron en MEK a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días. Después de 7 días, no se observaron grietas en las muestras de ensayo 3A, 3B o 3C. La muestra de ensayo 3A no presentaba fisuración. La muestra de ensayo 3B presentó fisuración que comenzaba al 1,4% de la localización de deformación en la muestra. La muestra de ensayo 3C presentó agrietamiento que comenzaba al 1,8% de la localización de deformación en la muestra.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Las resinas comparativas que tenían la formulación expuesta en la TABLA 6 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3. La resina es equivalente a la resina en el Ejemplo 2, excepto que el BAPB se reemplazó por 4,4'-DDS como el agente de curado.

TABLA 6

3CA (% en peso)	3CB (% en peso)	3CC (% en peso)	Ingrediente
29	28	27,5	Para-glicidil amina trifuncional (MY0510)
29	28	27,5	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
15	17	19	Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P)
24	24	23	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS)
3	3	3	4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS)

Las muestras para el ensayo de resistencia a disolvente se prepararon usando las formulaciones de resina de la TABLA 6. Las resinas se formaron en muestras que tenían 4,5 pulgadas (11,4 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de espesor. Las resinas se curaron en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar muestras de ensayo curadas. Las muestras de ensayo se deformaron en una plantilla de ensayo de clotoide convencional para proporcionar deformaciones que variaban del 0% a un máximo del 2%. Las muestras de ensayo deformadas se sumergieron en MEK a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días. Después de 7 días no se observaron grietas en las muestras de ensayo 3A, 3B o 3C. La muestra de ensayo 3CA presentó fisuración que comenzaba al 1,0% de la localización de la deformación en la muestra. La muestra de ensayo 3CB presentó fisuración que comenzaba al 1,3% de la localización de deformación y la muestra de ensayo 3CC presentó fisuración que comenzaba al 1,0% de la localización de deformación.

EJEMPLO 4

En la TABLA 7 se expone una formulación de resina ejemplar de acuerdo con la presente invención. La resina no curada se preparó mezclando el ingrediente epoxi a temperatura ambiente con la poliétersulfona (PES) para formar una combinación de resina que se calentó a 130 °C durante 60 minutos para disolver completamente la PES. La mezcla se enfrió a 80 °C y se añadió BAPB, como el agente de curado, y se mezcló minuciosamente para formar la resina no curada.

TABLA 7

Cantidad (% en peso)	Ingrediente
24,3	Para-glicidil amina trifuncional (MY0510)
24,3	Para-glicidil amina tetrafuncional (MY721)
17,0	PES de bajo PM (VW-10700RP)
34,4	4,4'-bis (p-aminofenoxi) bifenil (BAPB)

La resina no curada tenía una viscosidad que era adecuada para su uso en la preparación de preimpregnados. Cuando se impregnó en un refuerzo de fibra, el preimpregnado resultante tenía propiedades de adherencia y vida en el exterior que son aceptables para su uso en la formación de artículos para moldeo. El preimpregnado ejemplar puede prepararse impregnando una o más capas de las fibras de carbono unidireccionales con la formulación de resina de la TABLA 7. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para preparar un preimpregnado en el que la resina de matriz supone hasta aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso total del preimpregnado no curado y el peso por área de la fibra es de aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gsm). Puede prepararse una diversidad de capas moldeadas de preimpregnado usando procedimientos de fabricación de preimpregnado convencionales. Los preimpregnados se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas.

Se preparó una muestra para el ensayo de resistencia a disolvente usando la formulación de resina de la TABLA 7. La resina se formó en una muestra que tenía 4,5 pulgadas (11,4 cm) de longitud, 0,5 pulgadas (1,3 cm) de anchura y 0,63 pulgadas (0,16 cm) de espesor. Las resinas se curaron en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas para formar una muestra de ensayo curada. La muestra de ensayo se deformó en una plantilla de ensayo de clotoide convencional para proporcionar deformaciones que variaban del 0% a un máximo del 2%. La muestra de ensayo deformada se sumergió en MEK a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días. Después de 7 días, la muestra de ensayo no presentó fisuración o agrietamiento. Como puede verse a partir de una comparación de los Ejemplos 3 y 4, se prefiere el uso de PES de bajo peso molecular en combinación con BAPB cuando están presentes cantidades relativamente altas (por encima del 15% en peso) de PES en la formulación de resina. El uso de PES de bajo peso molecular de acuerdo con el Ejemplo 4 a una carga del 17% en peso eliminó la fisuración observada en el Ejemplo 3B.

Habiendo descrito así las realizaciones ejemplares de la presente invención, los expertos en la materia deben observar que estas divulgaciones son solo ejemplares y que pueden realizarse otras diversas alternativas,

adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención no está limitada por las realizaciones descritas anteriormente, sino únicamente limitada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una resina no curada que comprende:
- 5 un componente de resina epoxi que comprende una resina epoxi trifuncional y/o una resina epoxi tetrafuncional;
un componte termoplástico; y
un agente de curado que consiste esencialmente en 4,4'-bis (p-aminofenoxi) bifenilo y/o isómeros del mismo.
- 10 2. Una resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicho componente de resina epoxi comprende una resina epoxi trifuncional y una resina epoxi tetrafuncional.
- 15 3. Una resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en la que dicho componente termoplástico comprende un termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliétersulfona, poliéterimida, polisulfona, poliamidaimida y poliamida.
- 20 4. Una resina no curada de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicho componente termoplástico comprende poliétersulfona y/o poliamida.
5. Una resina no curada de acuerdo con la reivindicación 4 en la que el peso molecular de dicha poliétersulfona es entre 15.000 y 25.000 g/mol.
- 25 6. Un material compuesto no curado que comprende una resina no curada de acuerdo con todas las reivindicaciones anteriores y un refuerzo de fibra.
7. Un material compuesto que comprende una resina no curada de acuerdo con todas las reivindicaciones anteriores y un refuerzo de fibra en el que dicha resina no curada se ha curado.
- 30 8. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7 en el que dicho material compuesto forma al menos parte de una estructura principal de una aeronave.
9. Un método para preparar un preimpregnado, comprendiendo dicho método las etapas de:
- proporcionar una resina no curada que comprende:
- 35 un componente de resina epoxi que comprende una resina epoxi trifuncional y una resina epoxi tetrafuncional;
un componte termoplástico;
un agente de curado que consiste esencialmente en 4,4'-bis (p-aminofenoxi) bifenilo y/o isómeros del mismo;
y
- 40 combinar dicha resina no curada con un refuerzo fibroso para proporcionar dicho preimpregnado.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 en el que dicho componente de resina epoxi comprende una resina epoxi trifuncional y una resina epoxi tetrafuncional.
- 45 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10 en el que dicho componente termoplástico comprende un termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliétersulfona, poliéterimida, polisulfona, poliamidaimida y poliamida.
- 50 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 en el que dicho componente termoplástico comprende poliétersulfona y/o partículas de poliamida.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el peso molecular de dicha poliétersulfona es entre 15.000 y 25.000 g/mol.
- 55 14. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 13 que incluye la etapa adicional de curar dicha resina no curada para formar una pieza compuesta curada.
- 60 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14 en el que dicha pieza compuesta curada forma al menos parte de una estructura principal de una aeronave.

