

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 133**

51 Int. Cl.:

B29C 70/34 (2006.01)
B29C 70/48 (2006.01)
B29C 70/44 (2006.01)
B29C 70/02 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/38 (2006.01)
B29K 105/16 (2006.01)
B29K 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10799119 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2516139**

54 Título: **Sistemas de resina modificada para aplicaciones de infusión de resina líquida y proceso de fabricación**

30 Prioridad:

23.12.2009 GB 0922599

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2016

73 Titular/es:

CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801, US

72 Inventor/es:

MEEGAN, JONATHAN E. y
BLACKBURN, ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 576 133 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

Sistemas de resina modificada para aplicaciones de infusión de resina líquida y proceso de fabricación

CAMPO DE LA INVENCION

5 Sistemas de resina modificada para aplicaciones de infusión de resina líquida, aplicaciones en autoclave de material preimpregnado e híbridos de los mismos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 La infusión de resina líquida (LRI) es un proceso usado para fabricar estructuras de material compuesto reforzadas con fibra y componentes para su uso en una gama de diferentes industrias que incluyen las industrias aeroespacial, del transporte, electrónica, y de la construcción y del tiempo libre. El concepto general en la tecnología LRI implica infundir resinas en un refuerzo de fibra, tela o un refuerzo fibroso previamente formado ("preforma") colocando el material o preforma en un molde (molde de dos componentes o molde de un solo lado) y a continuación inyectar la resina bajo alta presión (o presión ambiente) en la cavidad del molde o molde de un solo lado sellado por bolsa de vacío. La resina se infunde en el material o preforma produciendo una estructura de material compuesto reforzada con fibra. La tecnología LRI es especialmente útil en fabricar estructuras de forma compleja que, de otro modo, son
15 difíciles de fabricar usando tecnologías convencionales. La variación de los procesos de infusión de resina líquida incluyen, pero no se limitan a, infusión de resina con herramientas flexibles (RIFT), infusión a presión constante (CPI), infusión de resina a granel (BRI), infusión de resina a presión atmosférica controlada (CAPRI), moldeo por transferencia de resina (RTM), proceso de moldeo Seemann de materiales compuestos por infusión de resina (SCRIMP), infusión de resina asistida por vacío (VARI) y moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM).
20

25 La mayoría de los sistemas de infusión de resina son inherentemente frágiles, y los niveles de viscosidad necesarios para lograr el proceso de inyección descartan el uso de agentes endurecedores. Dicho de otro modo, las propiedades de tenacidad y baja viscosidad normalmente son mutuamente exclusivas en sistemas de infusión de resina convencionales. En materiales preimpregnados, altos niveles de tenacidad se logran generalmente mediante la adición de aproximadamente el diez por ciento (10 %) a aproximadamente el treinta por ciento (30 %) en peso de un endurecedor termoplástico a la resina de base. Sin embargo, la adición de tales endurecedores a sistemas de LRI generalmente produce un aumento inaceptable en la viscosidad de la resina y/o reducción en la resistencia del material curado a disolventes. En el caso específico de endurecedor en partículas, puede haber problemas de filtrado adicionales en el textil. Estas limitaciones hacen que la adición de endurecedores convencionalmente
30 añadidos a materiales preimpregnados sea generalmente inadecuada en aplicaciones de LRI convencionales.

35 Una tecnología para endurecer estructuras de material compuesto reforzadas con fibra fabricadas por tecnologías LRI es integrar el endurecedor en la propia preforma. Por ejemplo, una fibra de endurecimiento soluble puede tejerse directamente en la preforma, eliminando así la necesidad de añadir endurecedor a la resina que de otro modo aumentaría la viscosidad de la resina (haciéndola inadecuada para la infusión de resina). Otro ejemplo es el uso de velos solubles o insolubles que comprenden endurecedor usado como una lámina protectora con el refuerzo de la preforma. Sin embargo, en cualquiera de estos métodos, el proceso de fabricación puede ser más complicado y costoso, además de aumentar el riesgo de rebajar el rendimiento en caliente/húmedo y la sensibilidad del disolvente con una lámina protectora insoluble basada en polímero. Otra tecnología es la adición de partículas a la resina. La cantidad de partículas requerida para alcanzar un umbral de tenacidad adecuado, sin embargo, es frecuentemente
40 alta, produciendo una resina viscosa que requiere una ventana de proceso muy estrecha que es generalmente desfavorable para LRI.

Ejemplos de sistemas de resina modificada se desvelan en los documentos US 5.266.610, WO 2007/025007 A1, EP 0 441 047 A2 y US 4.778.851.

SUMARIO DE LA INVENCION

45 La invención se refiere a un sistema de resina modificada para la infusión de resina líquida según la reivindicación 1 y un proceso de fabricación según la reivindicación 12.

50 En el presente documento se desvela la formulación, que comprende: (i) al menos una resina de base; (ii) una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y (iii) una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado en el que la resina de base, las partículas y el material termoplástico se combinan para formar un sistema de resina modificada, teniendo la resina modificada una viscosidad promedio por debajo de una viscosidad promedio umbral dentro de un intervalo predeterminado de temperatura. La formulación puede comprender además un agente de curado. El agente de curado puede ser un compuesto de amina basado en anilina. La resina de base puede ser una de epoxi, bismaleimida, éster de cianato o una combinación de las mismas. La resina de base puede ser una combinación de epoxis que incluyen al menos
55 una di-, tri- o tetra- epoxi. Las partículas pueden ser una de partículas de caucho de núcleo-envuelta químicamente funcionalizadas o químicamente no funcionalizadas o partículas huecas. Un material que comprende el núcleo puede ser uno de polibutadieno-estireno, polibutadieno o una combinación de los mismos, y un material que

comprende la envuelta puede ser uno de sílice, monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluye acrílico y poli(metacrilato de metilo), o una combinación de los mismos. En una condición curada, las partículas pueden estar sustancialmente uniformemente dispersas en todo el sistema de resina modificada. El material termoplástico puede ser uno de polímeros basados en fenoxi, polímeros de poli(éter sulfona), poli(éter éter sulfonas), polímeros de poli(metacrilato de metilo), polímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo, copolímeros de los mismos, o combinaciones de los mismos. En la formulación, la cantidad de material termoplástico es inferior al 7 % del sistema de resina modificada. En una condición curada, al menos la fase de material termoplástico puede separarse de la resina de base. Más particularmente, la fase de material termoplástico puede separarse en dominios agregados de la resina de base, teniendo cada dominio agregado una morfología tipo isla. La morfología en un artículo curado puede desarrollarse: (i) durante las etapas posteriores de una rampa hasta la temperatura de permanencia; o (ii) después de completarse una rampa hasta la permanencia durante el ciclo de curado. La cantidad de partículas y la cantidad de material termoplástico pueden combinarse en una relación 1 a 0,56. La viscosidad promedio umbral puede ser inferior a 5 Poise a una temperatura inferior a 180 °C, más estrechamente entre 80 °C y 130 °C.

En el presente documento se desvela un artículo de material compuesto, que comprende: una estructura que tiene una forma predeterminada, teniendo la estructura una pluralidad de capas de una tela basada en fibra, teniendo la estructura una tenacidad del material compuesto objetivo dentro de un intervalo predeterminado, en el que la tenacidad se confiere al menos parcialmente por un sistema de resina modificada durante un proceso, incluyendo el sistema de resina modificada: (i) al menos una resina de base; (ii) una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y (iii) una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado en el que la resina de base, las partículas y el material termoplástico se combinan para formar el sistema de resina modificada, teniendo la resina modificada una viscosidad promedio por debajo de una viscosidad promedio umbral dentro de un intervalo predeterminado de temperatura.

El sistema de resina modificada puede incluir además un agente de curado, comprendiendo el agente de curado un compuesto de amina basado en anilina. La resina de base puede ser una de epoxi, bismaleimida, éster de cianato o una combinación de las mismas. La resina de base puede incluir una combinación de epoxis que incluyen al menos una di-, tri- o tetra-epoxi. Las partículas pueden ser una de partículas de caucho de núcleo-envuelta (CSR) o partículas huecas en las que, cuando las partículas son partículas CSR, un material que comprende el núcleo es uno de polibutadieno-estireno, polibutadieno o una combinación de los mismos, y un material que comprende la envuelta es uno de sílice, monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluye acrílico y poli(metacrilato de metilo), o una combinación de los mismos. En una condición curada, las partículas pueden estar sustancialmente uniformemente dispersas en todo el sistema de resina modificada. El material termoplástico puede ser uno de polímeros basados en fenoxi, poli(éter sulfona) polímeros, poli(éter éter sulfonas), monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluyen polímeros acrílicos y de poli(metacrilato de metilo), polímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo, copolímeros de los mismos, o combinaciones de los mismos. La cantidad de material termoplástico está por debajo de aproximadamente el 30 % en peso neto, preferentemente por debajo del 7 % en peso neto, del sistema de resina modificada. Con la resina de base en un estado parcialmente curado o tipo gel, el material termoplástico puede separarse en dominios agregados de la resina de base, teniendo cada dominio agregado una morfología tipo isla. La cantidad de partículas y la cantidad de material termoplástico pueden combinarse en una relación 1 a 0,56. La estructura puede presentar un alto nivel de resistencia a la microfisuración. La viscosidad promedio umbral es inferior a 5 Poise a una temperatura inferior a 180 °C, más estrechamente entre 80 °C y 130 °C. La tela basada en fibra puede estar comprendida de fibras de refuerzo de un material seleccionado del grupo que consiste en polímero orgánico, polímero inorgánico, carbono, vidrio, óxido inorgánico, carburo, cerámica, metal, o una combinación de los mismos. El proceso puede ser un proceso de fabricación por infusión de resina líquida, un proceso de fabricación de material preimpregnado o un proceso de infusión de película de resina.

En una realización, la formulación comprende: (i) una resina de base que comprende al menos una epoxi; (ii) un agente de curado; (iii) una cantidad de material termoplástico; y (iv) una cantidad de partículas de núcleo-envuelta en la que la resina de base, el agente de curado, el material termoplástico y las partículas se combinan para formar el sistema de resina modificada, teniendo la resina modificada una cantidad de material termoplástico inferior al 7 % en peso neto, del peso total del sistema de resina modificada.

Con la resina de base en un estado parcialmente curado o tipo gel, la fase de material termoplástico puede separarse en dominios agregados de la resina de base. La cantidad de partículas y la cantidad de material termoplástico pueden combinarse en una relación 1 a 0,56. Con la resina de base en un estado parcialmente curado, tipo gel, curado o vitrificado las partículas están sustancialmente uniformemente dispersas en todo el sistema de resina modificada. El sistema de resina modificada puede tener una viscosidad promedio inferior a 5 Poise a una temperatura inferior a 180 °C, más estrechamente entre 80 °C y 130 °C. Con la resina de base en una condición curada o vitrificada, el material termoplástico puede separarse en dominios agregados de la resina de base, teniendo cada dominio agregado una morfología tipo isla. La morfología en un artículo curado puede desarrollarse (i) durante las etapas posteriores de una rampa hasta la temperatura de permanencia o (ii) después de completarse una rampa durante el ciclo de curado.

El proceso de fabricación comprende: (i) preparar una preforma; (ii) disponer la preforma dentro de un molde; (iii) calentar el molde a una temperatura predeterminada; y (iv) inyectar una resina en la que la resina es una resina modificada, comprendiendo el sistema de resina modificada una combinación de: (i) al menos una resina de base; (ii) un agente de curado; (iii) una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y (iv) una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado en el que la cantidad de material termoplástico de la resina modificada es inferior al 7 % en peso neto, del peso total del sistema de resina modificada.

La temperatura predeterminada del molde puede ser 110 °C. El proceso de fabricación puede comprender además incrementar una temperatura del molde a 180 °C a una tasa inferior a 10 °C por minuto, más estrechamente inferior a 5 °C por minuto. El proceso de fabricación en el que, cuando el molde alcanza 180 °C, la temperatura se mantiene durante entre 90 minutos y 150 minutos. La preforma puede sellarse dentro del molde por al menos una bolsa de vacío. La viscosidad promedio del sistema de resina modificada es inferior a 5 Poise a un intervalo de temperatura inferior a 180 °C, más estrechamente entre 80 °C y 130 °C. La preforma puede estar comprendida de una pluralidad de capas de tela basada en fibra. La tela basada en fibra puede tener una estructura que comprende una de telas tejidas, telas de punto de múltiples urdimbres, telas no onduladas, telas unidireccionales, calcetines trenzados y telas, tejidos estrechos y cintas o telas tejidas de costura francesa. La tela basada en fibra puede estar comprendida de fibras de refuerzo de un material tal como polímero orgánico, polímero inorgánico, carbono, vidrio, óxido inorgánico, carburo, cerámica, metal o una combinación de los mismos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **FIG. 1** es un esquema que ilustra sistemas de resina endurecida convencionales y el sistema de resina modificada según una realización de la invención.

La **FIG. 2** es un diagrama que muestra la relación entre la viscosidad y la tenacidad para un material termoplástico en una resina de base, partículas de núcleo-envuelta en una resina de base, y una combinación de material termoplástico y partículas de núcleo-envuelta en una resina de base según una realización de la invención.

La **FIG. 3A** es una micrografía óptica de dominios de termoplástico térmicamente desarrollados y regiones de partículas de caucho de núcleo-envuelta a concentración creciente, pero a una relación constante de partículas de núcleo-envuelta: endurecedor termoplástico en un sistema de resina modificada según una realización de la invención.

La **FIG. 3B** es una evaluación de microscopía óptica de los dominios de termoplástico térmicamente desarrollados y regiones de partículas CSR en la invención propuesta que demuestra la influencia de la concentración de CSR sobre las dimensiones de la morfología presenciada.

La **FIG. 4** es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la morfología tipo isla y las partículas de núcleo-envoltura presenciadas en un sistema curado y de resina modificada con respecto a los mecanismos de resistencia al daño según una realización de la invención.

La **FIG. 5** es una gráfica que comprara la tenacidad a la fractura de un sistema de resina modificada según realizaciones de la invención con respecto a la tenacidad a la fractura de otros sistemas de resina.

La **FIG. 6** describe la evolución de la morfología como se representa por una realización de la presente invención en función de la temperatura o aparición de vitrificación en la resina de base que comprende la invención propuesta.

La **FIG. 7A y 7B** son imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la morfología tipo isla y partículas de núcleo-envoltura presentadas en un sistema curado y de resina modificada con respecto a los mecanismos de resistencia al daño según una realización de la invención.

La **FIG. 8** es una imagen de SEM ampliada que detalla los anillos de crecimiento en los dominios de termoplástico presentes en la invención propuesta.

La **FIG. 9** ilustra un esquema de la morfología generalizada de un sistema de resina modificada según realizaciones de la invención

La **FIG. 10** ilustra un sistema de LRI representativo que tiene una preforma de tela encima.

La **FIG. 11** un diagrama que compara los valores de CSAI del sistema de resina modificada según realizaciones de la invención con los valores de CSAI para otros sistemas de resina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La siguiente descripción detallada es de los mejores modos actualmente contemplados para llevar a cabo la invención. La descripción no debe tomarse en un sentido limitante, pero se hace simplemente con el fin de ilustrar los principios generales de la invención.

Las realizaciones de la invención se refieren a sistemas de resina modificada para su uso en procesos de infusión de resina (RI), variaciones de procesos de LRI y otros procesos adecuados tales como procesos de material preimpregnado. En una realización, el sistema de resina modificada incluye una novedosa combinación de al menos una resina de base, una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado y una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado en el que, cuando se combinan, el sistema de resina modificada tiene una viscosidad promedio por debajo de una viscosidad promedio umbral dentro de un intervalo específico de temperatura y un alto nivel de tenacidad. El sistema de resina modificada puede incluir adicionalmente un agente de curado y otros componentes adecuados. Se ha mostrado experimentalmente que el sistema de resina modificada presenta una morfología única, controlable y constante que es sustancialmente o completamente responsable de conferir una tenacidad requerida y resistencia al daño a un compuesto de artículo acabado sin afectar adversamente las propiedades de la resina tales como la viscosidad, vida útil, temperatura de curado, temperatura de transición vítrea o módulo de tracción del sistema de resina modificada.

Según realizaciones de la invención, una combinación de al menos una resina de base, una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado y una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado, además de otros componentes, pueden combinarse en una formulación de "una sola etapa" para generar un sistema de resina modificada que puede usarse en procesos RI/LRI o procesos de material preimpregnado. Se descubrió que el sistema de resina modificada como se formula según realizaciones de la invención tenía una viscosidad inesperadamente baja, baja reactividad, un alto nivel de tenacidad (G_{IC}), entre otras características, cuando se somete a numerosas pruebas experimentales. Se tiene previsto que la resina modificada también pueda usarse en variaciones de procesos de infusión de resina líquida que incluyen, pero no se limitan a, infusión de resina con herramientas flexibles (RIFT), infusión a presión constante (CPI), infusión de resina a granel (BRI), infusión de resina a presión atmosférica controlada (CAPRI), moldeo por transferencia de resina (RTM), proceso de moldeo Seemann de materiales compuestos por infusión de resina (SCRIMP), infusión de resina asistida por vacío (VARI), inyección por transferencia de resina (RTI) y moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM), además de otros procesos usados para fabricar artículos de materiales compuestos.

La **FIG. 1** es un esquema que ilustra sistemas de resina convencionales y el sistema de resina modificada según una realización de la invención. La referencia numérica 102 representa una epoxi pura no modificada que puede usarse en procesos de fabricación de materiales compuestos. Un sistema de resina epoxi no modificada se conoce generalmente por ser no adecuado en la fabricación de artículos de material compuesto de alta tenacidad sin recurrir al uso de un artículo de endurecimiento insoluble secundario tal como una banda de adhesivo termofusible, por ejemplo, velo SPUNFAB®. La referencia numérica 104 representa un sistema de epoxi modificada que tiene partículas de caucho de núcleo-envuelta (CSR) en él para conferir una característica de endurecimiento. Normalmente, los sistemas de epoxi modificada de este tipo son conocidos por presentar valores de alta tenacidad que frecuentemente no se traducen en rendimiento del material compuesto equivalente. La referencia numérica 106 representa otro sistema de epoxi modificada que tiene un termoplástico en su interior. Este sistema de epoxi modificada se conoce por tener una viscosidad promedio que está fuera de las ventanas de procesamiento aceptables para aplicaciones de LRI.

La referencia numérica 108 representa un sistema de resina modificada según realizaciones de la invención que se caracteriza por tener una viscosidad promedio adecuada para LRI (por ejemplo, inferior a 5 Poise) sin sacrificar el rendimiento en la resina o material compuesto, específicamente relacionado con las propiedades de tenacidad. El sistema de resina modificada 108 incluye al menos una resina de base, una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado y una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado en una combinación novedosa que lo hace adecuado para procesos de LRI, procesos de material preimpregnado y otros procesos similares. En la **FIG. 1**, la resina de base es una resina epoxi o combinación de resinas epoxi; sin embargo, las realizaciones de la invención no se limitan a resinas epoxi.

En el contexto de la presente solicitud, una "resina" es un compuesto de polímero sintético que empieza en un estado viscoso y endurece con el tratamiento. Las resinas se usan como material de matriz estructural en la fabricación de adhesivos y materiales compuestos y frecuentemente se refuerzan con fibras (por ejemplo, vidrio, Kevlar, boro y carbono). En algunas realizaciones, la resina de base puede ser una cualquiera de epoxi, bismaleimida, benzoxazina, éster de cianato, éster vinílico, poliisocianuratos, bismalimida, éster de cianato, resina fenólica o cualquier combinación de las mismas, además de otras resinas adecuadas. En algunas realizaciones, la resina de base es una resina epoxi o una combinación de resinas epoxi. La resina epoxi puede ser una tetra-, tri-, di-epoxi o combinaciones de tetra-, tri- y/o di-epoxis. Tri-epoxis a modo de ejemplo incluyen triglicidil p-aminofenol (MY-0510 disponible de Huntsman Advanced Materials, Inc.) y ARALDITE® (MY-0600 disponible de Huntsman Advanced Materials, Inc.). Una tetra-epoxi a modo de ejemplo es tetraglicidil diaminodifenil metano (MY-721 disponible de Huntsman Advanced Materials, Inc.). Otras resinas epoxi adecuadas incluyen epoxi de bisfenol F (PY-306 disponible de Ciba Geigy).

En el contexto de la presente solicitud, una "partícula" es un material basado en polímero que tiene una morfología de núcleo-envuelta o hueca. Las partículas de caucho de núcleo-envuelta (CSR) tienen la característica de tener un núcleo que comprende un material gomoso rodeado por una envuelta externa de material vítreo. Las partículas CSR se usan como agentes de endurecimiento cuando se combinan con matrices poliméricas, por ejemplo, resinas epoxi. En algunas realizaciones, las partículas pueden ser cualquier partícula CSR químicamente funcionalizada o

químicamente no funcionalizada comercialmente disponible que tiene un material de núcleo de polibutadieno-estireno o polibutadieno y que tiene un material de envoltura de sílice o monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluye acrílico y poli(metacrilato de metilo). Las partículas CSR pueden suministrarse en una resina de soporte tal como tetraglicidil diaminodifenil metano (es decir, MY-721) y pueden tener un diámetro de entre aproximadamente cincuenta (50) nanómetros (nm) y aproximadamente ochocientos (800) nm, en una realización, aproximadamente cien (100) nm. Ejemplos de partículas CSR comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, la serie Paraloid de materiales (disponible de Rohm and Haas), MX411 (polibutadieno-estireno/acrílico) y MX416 (polibutadieno/acrílico) (ambas son dispersiones en resina epoxi MY721 de Huntsman y están disponibles de Kaneka Corp.); sin embargo, cualquier partícula que presente la estructura de CSR o hueca como se ha descrito anteriormente puede usarse en los sistemas de resina modificada según realizaciones de la invención.

Se ha demostrado que las partículas de núcleo-envuelta endurecen sistemas de LRI mediante un mecanismo de cavitación, además de mecanismos de anclaje de fisuras o "desgarro". En un mecanismo de cavitación, los núcleos gomosos de las partículas CSR ceden bajo las concentraciones de tensión en una punta de la fisura, produciendo la disipación de energía del frente de la fisura y la formación de huecos en el material del núcleo.

En el contexto de la presente solicitud, un "termoplástico" es un polímero que es elástico y flexible por encima de una temperatura de transición vítrea (Tg). En algunas realizaciones, el material termoplástico comprende uno de polímeros basados en fenoxi, polímeros de poli(éter sulfona) (PES), poli(éter éter sulfonas), monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluye polímeros acrílicos y de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo (CTBN), copolímeros de los mismos, o combinaciones de los mismos. Termoplásticos representativos incluyen, pero no se limitan a, KM180 (disponible de Cytec Industries, Inc.), 5003P (disponible de Sumitomo Corp.), PKHB (InChemRes); sin embargo, cualquier material termoplástico u otro material adecuado (por ejemplo, Nanostrength X, disponible de Arkema, Inc.) que presente una separación de fases térmicamente accionada de una resina de base, más particularmente, que presente dominios agregados, o una morfología "tipo isla" (explicada más abajo en más detalle), puede usarse en los sistemas de resina modificada según realizaciones de la invención.

Un ejemplo de un mecanismo típico para el endurecimiento termoplástico de matrices de material compuesto o de resina es el anclaje de fisuras. Indicaciones de mecanismos de anclaje de fisuras incluyen seguir detrás de los dominios de termoplástico o deformación plástica aparente alrededor de tales zonas termoplásticas que se originan a partir de un frente de fisura divergente alrededor de una región rica en termoplástico y posterior convergencia de los frentes de fisuras fraccionadas. Otro ejemplo de un mecanismo de endurecimiento típico es el de desgarro dúctil que puede describirse como una deformación plástica localizada tras la aplicación de una tensión al material.

Un "agente de curado" es una sustancia o mezcla de sustancias añadida a una composición de polímero (por ejemplo, resina) para promover o controlar la reacción de curado. La adición del agente de curado funciona para reforzar y endurecer un material de polímero por reticulación de las cadenas del polímero. Agentes de curado representativos incluyen, pero no se limitan a, metilénbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS), 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS), diciandiamida (DICY), N-metil-dietanolamina (MDEA) y 4,4'-metilén-bis-(2-isopropil-6-metil-anilina) (MMIPA).

Según realizaciones de la invención, el sistema de resina modificada puede incluir un termoplástico que es el 7 % o menos en peso neto del sistema de resina modificada combinado con una cantidad de partículas CSR en una relación 1 a 0,56 de termoplástico con respecto a partículas CSR. En una realización, la resina de base puede ser una combinación de di-, tetra- y tri-epoxis tales como PY-306, MY-0500 y/o MY-0600. En una realización, el material termoplástico puede ser 5003P y las partículas CSR pueden ser partículas MX411 (en MY-721) o MX416 (en MY-721) de cien (100) nm. Un agente de curado, tal como MCDEA, puede añadirse al sistema de resina de "una sola etapa" para hacer el sistema de resina curable cuando se aplican calor y/o presión al mismo.

La formulación de la presente invención comprende al menos una resina de base; una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado, en la que la resina de base, las partículas y el material termoplástico se combinan para formar un sistema de resina modificada, teniendo la resina modificada una viscosidad promedio por debajo de una viscosidad promedio umbral dentro de un intervalo predeterminado de temperatura. La viscosidad promedio umbral de formulación es inferior a 5 Poise a una temperatura inferior a 180 °C y preferentemente a una temperatura de entre 80 °C y 130 °C.

Cuando la formulación está en una condición curada, al menos el material termoplástico se separa en fases de la resina de base y preferentemente la fase se separa en dominios agregados de la resina de base, teniendo cada dominio agregado una morfología tipo isla. La morfología de curado se desarrolla (i) durante las etapas posteriores de una rampa hasta la temperatura de permanencia o (ii) después de completarse una rampa durante el ciclo de curado.

La cantidad de material termoplástico en la formulación está por debajo de aproximadamente el 7 % en peso neto del sistema de resina modificada.

La formulación puede incluir una cantidad de partículas y la cantidad de material termoplástico combinada en una relación 1 a 0,56.

5 Cuando la formulación está en una condición curada, el material termoplástico se separa en fase de la resina de base y preferentemente la fase de material termoplástico se separa en dominios agregados de la resina de base, teniendo cada dominio agregado una morfología tipo isla.

10 Realizaciones adicionales de la presente invención incluyen un proceso de fabricación, que comprende preparar una preforma, disponer la preforma dentro de un molde, calentar el molde a una temperatura predeterminada e inyectar una resina, en el que la resina es una resina modificada, comprendiendo el sistema de resina modificada una combinación de: (i) al menos una resina de base; (ii) un agente de curado; (iii) una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y (iv) una cantidad de material termoplástico dentro de un intervalo predeterminado, en el que la cantidad de material termoplástico de la resina modificada es inferior al 30 % en peso neto del peso total del sistema de resina modificada.

El proceso de fabricación anterior puede modificarse adicionalmente, en el que la temperatura predeterminada del molde está entre 90 °C y 120 °C, o más preferentemente la temperatura predeterminada del molde es 110 °C.

15 El proceso de fabricación puede ponerse en práctica incrementando una temperatura del molde a 180 °C a una tasa de hasta 5 °C por minuto o más preferentemente a una tasa de 2 °C por minuto.

Además, cuando el molde alcanza 180 °C, la temperatura puede mantenerse aproximadamente 120 minutos.

20 Puede ponerse en práctica el proceso de fabricación, en el que la preforma es una pluralidad de capas de tela basada en fibra. La tela basada en fibra puede tener una estructura que comprende una de telas tejidas, telas de punto de múltiples urdimbres, telas no onduladas, telas unidireccionales, calcetines trenzados y telas, tejidos estrechos y cintas o telas tejidas de costura francesa. La tela basada en fibra puede utilizar fibras de refuerzo de un material seleccionado del grupo que consiste en polímero orgánico, polímero inorgánico, carbono, vidrio, óxido inorgánico, carburo, cerámica, metal o una combinación de los mismos.

25 Además, el proceso de fabricación se pone preferentemente en práctica, en el que la preforma se sella dentro del molde por al menos una bolsa de vacío.

Formulaciones representativas según realizaciones de la invención se prepararon según el siguiente ejemplo general:

Ejemplo 1

30 Se combinaron una resina de base que tiene di-, tri- y tetra-epoxis, una cantidad de agente de curado de amina y cantidades de termoplástico 5003P y partículas CSR (es decir, MX411). La combinación (100 gramos) se transfirió a moldes de acero que luego se dispusieron en un horno de convección precalentado a 100 °C (rampa hasta 180 °C a 1 °C por minuto, permanencia durante 2 h, rampa hasta 25 °C a 2 °C por minuto). Las muestras (preparadas a partir de la placa de resina modificada curada) se prepararon según la norma ASTM relevante para la prueba deseada.

EJEMPLO A

35 *Efecto de las concentraciones de termoplástico y de CSR sobre la tenacidad de la resina.*

40 Se realizaron experimentos para cuantificar el efecto del termoplástico (es decir, 5003P) en ausencia de partículas de núcleo-envuelta (es decir, MX411) (y viceversa, es decir, partículas de núcleo-envuelta) como agentes de endurecimiento, proporcionando así un nivel inicial para el mecanismo de endurecimiento en la formulación según realizaciones de la invención. Se observó que la viscosidad (η) en el sistema de resina de base (que no contiene partículas CSR) aumentaba a medida que aumentaba el porcentaje de carga de termoplástico, pero que era independiente de la concentración de CSR. Se encontró que la tenacidad (G_{IC}) de los sistemas aumentaba con tanto el aumento de la concentración de termoplástico como de CSR. Puede apreciarse por un experto habitual en la materia que el uso de partículas CSR para lograr una alta G_{IC} de resina no se traduce frecuentemente en un alto nivel de rendimiento de tenacidad del material compuesto. Debido a la combinación de termoplástico y CSR según realizaciones de la invención, el comportamiento de tenacidad (G_{IC}) frente al de viscosidad de la formulación es más próximo al de un material endurecido de CSR que al de un material endurecido termoplástico (véase la **FIG. 2**).

EJEMPLO B

Comparación de la variación de partículas CSR con la carga de termoplástico.

50 Se realizaron experimentos para cuantificar el efecto de la carga de partículas CSR (es decir, MX411) y de termoplástico (es decir, 5003P) en la resina de base (véase la **FIG. 2**). Se encontró que la viscosidad (η) del material aumentaba con el contenido de termoplástico y de CSR. Los sistemas estudiados presentaron inicios mínimos de viscosidad que se encontraron que variaron al aumentar el porcentaje de masas de termoplástico y CSR. Se encontró que el comportamiento de tenacidad (G_{IC}) de los materiales curados siguió una relación aproximadamente

lineal con la viscosidad del sistema. Se mostró que el aumento del porcentaje de termoplástico y CSR (manteniendo la relación 1 a 0,56) dio un aumento inesperadamente alto en la tenacidad a la fractura de la resina pura cuando se comparó con la carga de termoplástico equivalente. Se mostró que la morfología en los materiales curados seguía un modo similar al esperado de muestras que contenían cargas equivalentes de termoplástico análogo (véanse la FIG 3A, 3B).

EJEMPLO C

Comparación de la variación de partículas CSR con la relación de termoplástico.

Se realizaron experimentos para cuantificar el efecto de variar la relación de partículas CSR con respecto a termoplástico (véase la FIG. 3B). Se mostró que el comportamiento de tenacidad (G_{IC}) de las resinas puras seguía una relación lineal simple como se establece para otras formulaciones. Adicionalmente, se mostró que la presencia de dominios de CSR y de termoplástico en la fase de resina a granel produjo altos valores de G_{IC} para la resina pura. Se encontró que el tamaño de los dominios de termoplástico propuesto aumentaba con el contenido de CSR.

EJEMPLO D

Comparación de la variación de partículas CSR

Tabla D-1

Partícula CSR	Viscosidad a 100 °C (P)	Viscosidad a 130 °C (P)	G_{IC} (J m ²)	T_g (°C)	ϵ (GPa)
CSR A	3,1	1,1	233	166	3,57
CSR B	4,2	1,63	233	165	3,63

Se realizaron experimentos para comparar diferentes partículas CSR que tenían diferentes químicas del núcleo. En este ejemplo, "A" es núcleo de poli(estireno-butadieno-estireno) o SBS y "B" es núcleo de polibutadieno. Hubo un aumento de la viscosidad (η) despreciable con sistemas que incorporan química de polibutadieno (CSR A) con respecto a sistemas que incorporan química de núcleo de SBS (CSR B).

Con el fin de desarrollar una formulación adecuada para aplicaciones de LRI, material preimpregnado y similares, mientras que también se producen estructuras de laminado apropiadamente endurecidas, se fijó como objetivo que los sistemas de resina modificada permanecieran dentro de un límite umbral de una viscosidad promedio dentro de un intervalo de temperatura mientras que se mantenía un alto nivel de tenacidad (G_{IC}). Se descubrió que las formulaciones según realizaciones de la invención cumplieron con una viscosidad promedio umbral inferior a cinco (5) P con un peso neto de material termoplástico inferior al 30 %, más estrechamente inferior al 7 %, combinado con una cantidad de partículas CSR en una relación 1 a 0,56 de termoplástico con respecto a partículas CSR, cuyas características combinadas resultantes hicieron el sistema de resina modificada adecuado para aplicaciones de LRI. Se descubrió que la viscosidad inferior a (5) P podía lograrse a una temperatura inferior a 180 °C, más estrechamente entre 80 °C y 130 °C.

Según algunas realizaciones, el material termoplástico está entre aproximadamente el 0,1 % y el 7 % en peso neto del sistema de resina modificada y la cantidad de partículas CSR está entre aproximadamente el 0,1 % y el 10 % en peso neto del sistema de resina modificada, mientras que se mantiene una relación de 1 a 0,56 de termoplástico con respecto a partículas CSR. En una realización, el material termoplástico es aproximadamente el 3,4 % en peso neto del sistema de resina modificada y la cantidad de partículas CSR es aproximadamente el 1,9 % en peso neto del sistema de resina modificada, mientras que se mantiene una relación 1 a 0,56 de termoplástico con respecto a partículas CSR. Se descubrió que la principal contribución para lograr la viscosidad umbral era, entre otros factores, atribuible al termoplástico.

Formulaciones representativas según realizaciones de la invención se ilustran en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

	Resina de base	Partículas CSR	Termoplástico	Agente de curado
Formulación 1	7,79 % de PY-306; 15,58 % de MY-0510; 15,58 % de MY-0600	3,89 % de MX411 en 3,89 % de MY-721	6,85 % de 5003P	46,42 % de MCDEA
Formulación 2	8,09 % de PY-306; 16,19 % de MY-0510; 16,19 % de MY-0600	2,02 % de MX411 en 6,04 % de MY-721	3,22 % de 5003P	48,25 % de MCDEA
Formulación 3	8,09 % de PY-306; 16,19 % de MY-0510; 16,19 % de MY-0600	2,02 % de MX416 en 6,04 % de MY-721	3,22 % de 5003P	48,25 % de MCDEA

Propiedades de resinas modificadas

Resistencia a la microfisuración

- 5 La resistencia a la microfisuración es la capacidad de un material para resistir a la formación de pequeñas y numerosas fisuras tras la tensión y deformación inducidas en el material que incita a eventos de daño localizados que con el tiempo debilitan y comprometen el artículo de material compuesto. La resistencia a la microfisuración normalmente se evalúa usando múltiples ciclos de deformación simulada. Se extraen muestras para análisis microscópico durante la fase de ciclos y las fisuras son fácilmente identificables después de tinción penetrante.
- 10 Durante los experimentos, las muestras de resina modificada curada no mostraron microfisuras después de 400 ciclos térmicos (-53 °C a 90 °C) en un experimento y ninguna microfisura después de 2000 ciclos térmicos en otro experimento.

Ejemplo 2

- 15 Se prepararon sistemas de resina modificada y sistemas de resina no modificada o parcialmente modificada y se compararon para estudiar el comportamiento del anclaje de fisuras, desgarro dúctil y de la cavitación de los sistemas expresado en valores de tenacidad a la fractura (K_{IC}). Se prepararon los siguientes sistemas: (i) un sistema de resina modificada que tiene termoplástico y partículas CSR (Formulación 4); (ii) un sistema de resina parcialmente modificada que tiene material termoplástico (Formulación 5); (iii) un sistema de resina parcialmente modificada que tiene partículas CSR (Formulación 6); y (iv) un sistema de resina no modificada (Formulación 7). El examen de la
- 20 superficie de fractura de la Formulación 4 ilustró múltiples mecanismos de tenacidad a la fractura en el trabajo. Los dominios de termoplástico (es decir, 5003P) presentaron comportamientos de desgarro dúctil y anclaje de fisuras mientras que los dominios de partículas CSR (es decir, MX411) presentaron características indicativas de un mecanismo de cavitación (véase la FIG. 4). Por otra parte, el examen de la superficie de fractura de las otras Formulaciones 5, 6, 7 no presentó resistencia al daño o solo resistencia al daño parcial similar a la encontrada con respecto a la Formulación 4. Adicionalmente, la combinación de una baja concentración de termoplástico pareció facilitar una dispersión más homogénea de partículas CSR que en la Formulación 6. La siguiente Tabla 2 resume estos hallazgos:
- 25

Tabla 2

	Agente de endurecimiento	Mecanismo de endurecimiento probado	Dispersión de CSR
Formulación 4	Termoplástico (5003P); partículas CSR (MX411)	Desgarro dúctil; anclaje de fisuras; cavitación	Buena
Formulación 5	Termoplástico (5003P)	Desgarro dúctil; anclaje de fisuras	N/A
Formulación 6	Partículas CSR (MX411)	Desgarro	Aglomerada
Formulación 7	N/A	N/A	N/A

- 30 Una evaluación numérica del comportamiento de la tenacidad a la fractura (K_{IC}) demostró que las Formulaciones 5, 6, 7 fueron relativamente indistinguibles entre sí dentro de los parámetros experimentales como se ha descrito anteriormente en comparación con la Formulación 4 (véase la FIG. 5). El estudio de K_{IC} resalta la relación simbólica de los mecanismos de endurecimiento del material termoplástico y las partículas CSR dentro de sistemas de resina modificada según realizaciones de la invención. Esto estuvo soportado por una investigación de SEM que indicó que
- 35 en el caso de la invención propuesta, se observó que el grado de fallo dúctil era menor que el presenciado en la Formulación 5. Adicionalmente, se encontró que el grado de descomposición entre los dominios de termoplástico en

la invención propuesta era significativamente inferior al presenciado en la Formulación 5 (fallo dúctil y descomposición de regiones termoplásticas, **FIGS. 5 y 6**) y también se mostró que los dominios de CSR de la Formulación 4 presentaron un mecanismo de endurecimiento activado por la cavitación a diferencia del mecanismo de desgarro presenciado en la Formulación 6 (**FIG. 6**).

5 *Estudio de la morfología*

Evolución de la morfología en función de la temperatura.

Se realizó una investigación para aclarar el punto de aparición de formación de morfología en el sistema de resina modificada, como se incluye por la invención propuesta y se prepara según el Ejemplo 1, durante un ciclo de curado. Durante esta investigación, se determinó que la morfología del sistema de resina modificada consistía generalmente en una separación de fases, más particularmente, una morfología "tipo isla", del termoplástico y/o partículas CSR de la resina de base. La morfología "tipo isla" es generalmente un resultado de una separación de fases térmicamente accionada del termoplástico de la resina de base en dominios discretos de material rico en termoplástico identificado por un límite claramente definido con la resina de base curada o parcialmente curada cuando el sistema de resina modificada está en una condición curada o parcialmente curada. Se mostró que esta morfología se desarrolló durante un intervalo de tiempo de sesenta (60) minutos durante la temperatura de aumento seguido de una temperatura constante durante un ciclo de curado. A cero (0) minutos, entre 80 °C y 160 °C, se mostró que los componentes de resina modificada (termoplástico, partículas CSR y resina(s) epoxi) estaban en una fase dispersa sustancialmente uniforme. Entre cero (0) minutos y diez (10) minutos, entre 170 °C y 180 °C, empezaron a desarrollarse "semillas" térmicamente nucleadas, seguido de desarrollo de estas semillas. Entre diez (10) minutos y sesenta (60) minutos, con la temperatura mantenida constante a 180 °C, empezaron a desarrollarse dominios de termoplástico. A aproximadamente sesenta (60) minutos se observó que la morfología de los dominios de termoplástico estaba sustancialmente o completamente desarrollada (véase **FIG. 6**). Este único factor de procesamiento, es decir, la evolución de la morfología controlada y constante desarrollada durante un periodo de tiempo y a una temperatura crítica (en este caso, a aproximadamente 180 °C), evita ventajosamente los problemas de flujo y de filtración que de otro modo surgirían de tener partículas de aditivo del mismo tamaño que las partículas CSR en formulaciones convencionales. Mediante la modificación química del agente de curado y el control asociado del punto de vitrificación de resina se espera que la morfología descubierta por los solicitantes se desarrolle a temperaturas inferiores a 180 °C.

Efecto de alterar el porcentaje neto de termoplástico y partículas CSR.

Se determinó que la morfología del sistema de resina modificada curada (incluyendo el desarrollo de dominios de termoplástico) era generalmente dependiente de las concentraciones relativas de partículas CSR y termoplástico y, por tanto, directamente controlable.

Morfología generalizada.

Se realizó una investigación para aclarar adicionalmente la morfología del sistema de resina modificada. La investigación se realizó tomando imágenes de la resina curada usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) y una microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados de las investigaciones de TEM y SEM sugieren que los dominios de termoplástico se forman mediante una separación de fases de termoplástico de la resina de base durante el curado de la resina mientras que las partículas CSR siguen localizadas dentro de la resina de base y no se extraen en los dominios de termoplástico (véanse las **FIGS. 3A, 3B, 4**). La evidencia de TEM está soportada por la evidencia de SEM que indica la presencia de anillos de crecimiento dentro de la morfología del termoplástico (véanse las **FIGS. 7A, 8, 9**) y también un estudio combinado de microscopía óptica/calorimetría diferencial de barrido (DSC) que demuestra la aparición del crecimiento de morfología en el punto en el que la resina empieza a vitrificar (véase la **FIG. 6**).

La **FIG. 3A** ilustra un esquema de la morfología generalizada del sistema de resina modificada según realizaciones de la invención como se descubrió por los inventores. Como se muestra en las **FIGS. 3A-3B** (véanse también las **FIGS. 4, 6--9**) la adición de termoplástico dentro de un intervalo predeterminado (además de partículas CSR dentro de un intervalo predeterminado) a una resina de base (que tiene una o más resinas) produjo una separación de fases térmicamente inducida del material termoplástico de la resina de base durante el ciclo de curado del sistema de resina modificada. Además, se observó que las partículas CSR quedaban parcialmente, sustancialmente o completamente dentro de la resina de base y no se determinó, por tanto, experimentalmente que se incorporaran en los dominios de material termoplástico.

Además de ser ventajoso con respecto al procesamiento (véase *Evolución de la morfología* anteriormente), se cree que la morfología del sistema de resina modificada descubierta por los inventores contribuye a la combinación de alta resistencia a la compresión después del impacto (CSAI), K_{IC} , tenacidad (G_{IC}) y resistencia a las microfisuras requerida para los artículos de material compuesto expuestos al daño producido por condiciones medioambientales y/o eventos mientras que simultáneamente se permite una amplia ventana de procesamiento durante el proceso de fabricación. Se tiene previsto que cualquier termoplástico que presente morfología de separación de fases, más particularmente, una morfología "tipo isla", combinada con una partícula a escala nanométrica adecuada (es decir,

CSR o partícula hueca) sería apropiado para formular sistemas de resina modificada según realizaciones de la invención.

Métodos de procesamiento usando LRI

La **FIG. 10** ilustra un enfoque de LRI representativo (por ejemplo, infusión de resina con herramientas flexibles (RIFT)) que tiene una preforma de tela encima. Como se muestra, el sistema incluye una herramienta de un solo lado (es decir, molde) 1002 con una preforma de fibra 1004 dispuesta encima. Puede aplicarse una capa pelable 1006 a una superficie de la preforma 1004. Una bolsa de vacío 1008 que tiene un respiradero 1010 en ella sella la preforma 1004 en ella creando una "cavidad", o área en la que la preforma 1004 reside. Antes de disponer la preforma 1004 sobre la herramienta 1002, puede aplicarse un agente desprendible o capa de gel 1012 a una superficie de la herramienta 1002 y/o a una superficie de la bolsa de vacío 1008. En un extremo, la "cavidad" está conectada a una entrada de resina 1014 mediante una línea de transferencia de resina (no mostrada). En el otro extremo, o en el mismo extremo, la "cavidad" está conectada a un sistema de vacío (no mostrado) mediante una línea de evacuación de vacío 1016. Una vez la preforma 1004 está dispuesta dentro de la herramienta 1002 y se aplica vacío, puede infundirse una resina líquida 1018 en la "cavidad" a presión ambiente, una presión predeterminada o a una presión en gradiente. La resina líquida 1018 puede infundirse a temperatura ambiente, una temperatura predeterminada o a un gradiente de temperatura.

Según realizaciones de la invención, los sistemas de resina modificada (como se describen previamente) pueden aplicarse a preformas construidas de una o más capas de textiles de ingeniería para fabricar artículos de material compuesto usando técnicas de procesamiento de LRI y herramientas (tal como aquellas representadas en la **FIG. 10**). Los textiles de ingeniería pueden incluir, pero no se limitan a, telas tejidas, telas de punto de múltiples urdimbres, telas no onduladas, telas unidireccionales, calcetines trenzados y telas, tejidos estrechos y cintas y telas tejidas de costura francesa. Estos materiales de tela normalmente están formados de fibra vidrio, fibra de carbono, fibras de aramida, fibras de polietileno o mezclas de las mismas. Cuando la preforma se somete a LRI, se producen laminados derivados de LRI.

Muestras de prueba de laminado representativas que tienen el sistema de resina modificada según realizaciones de la invención infundido en ellas se prepararon según el siguiente ejemplo general.

Ejemplo 3

Se prepararon laminados iniciales de tela de fibra no ondulada (NCF) (laminado de 8 capas) para RIFT (véase la **FIG. 10**) para producir muestras de prueba de laminado. En esta realización, la tela era de un material de carbono. También se prepararon muestras de prueba de laminado usando una prensa de RTM de molde cerrado establecida a 25 cm³/minuto de caudal y una entrada de ocho (8) milímetros (mm). En ambos casos, el recipiente de resina se mantuvo constante a 100 °C y la herramienta se mantuvo constante a 110 °C para la infiltración de la resina antes de comenzar a 2 °C por minuto, rampa hacia 180 °C, permanencia durante dos (2) horas, antes de disminuir a 2 °C por minuto hasta temperatura ambiente. Generalmente, la herramienta puede calentarse a una temperatura de entre 130 °C y 180 °C a una tasa inferior a 10 °C por minuto.

Se realizaron diversas pruebas en las muestras de laminado con el fin de determinar el cumplimiento con los parámetros de rendimiento del umbral mecánico. Las propiedades mecánicas clave evaluadas incluyeron temperatura de transición vítrea derivada del módulo de almacenamiento, módulo elástico, resistencia a la compresión después del impacto (CSAI) y resistencia a la compresión en orificio abierto (OHC) (húmedo y seco).

Propiedades mecánicas del laminado

Se realizó análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras de prueba de laminado según métodos conocidos. La temperatura de transición vítrea es indicativa de un artículo de laminado que lleva carga mecánica. Intervalos adecuados son entre 130 °C y 210 °C para T_g (seco) y entre 110 °C y 170 °C para T_g (húmedo). Se encontró que los sistemas de resina modificada según realizaciones de la invención tenían una T_g (seco) entre 140 °C y 190 °C y entre 140 °C y 160 °C (húmedo).

Se midió el módulo de cizallamiento en plano para las muestras de prueba de laminado según métodos conocidos. Se determinó que el módulo de cizallamiento en plano estaba entre 3,5 GPa y 4,5 GPa (seco/TA) y entre 3,0 GPa y 4,0 GPa (calor/húmedo).

Resistencia al daño / tolerancia de materiales de FRP.

La resistencia al daño es la capacidad del artículo de material compuesto de resistir al daño después de un evento de fuerza que puede producir la deslaminación y el debilitamiento del artículo de material compuesto y es un parámetro crítico para el comportamiento en servicio en aplicaciones de alto rendimiento. La resistencia al daño puede medirse mediante análisis de profundidad del impacto o análisis del área de daño por barrido C de muestras de material compuesto impactadas. La tolerancia al daño puede medirse por una prueba de resistencia a la compresión después del impacto (CSAI).

5 Las muestras de prueba de laminado preparadas usando sistemas de resina modificada según realizaciones de la invención presentaron profundidad de impacto reducida cuando se compararon con laminados del estado de la técnica. En un experimento, se encontró que las muestras de prueba de laminado tenían una profundidad de impacto promedio de entre 0,6 mm y 0,8 mm tras un evento de impacto. Estos valores representan aproximadamente una disminución del 10 % en la profundidad del impacto cuando se compara con laminados del estado de la técnica. En otro experimento, se encontró que muestras de prueba de laminado tenían valores de CSAI entre aproximadamente 220 y 270 Mega-Pascales (MPa) en un textil de ligamento tafetán (véase la **FIG. 11**) y entre aproximadamente 200 y 225 MPa en un textil de fibra no ondulada que indica una alta tolerancia al daño después de un evento de impacto. Se determinó experimentalmente que los valores de OHC estaban entre 280 MPa y 320 MPa (seco) y entre 220 MPa y 260 MPa (calor/húmedo).

10 La inesperada viscosidad promedio estable y baja (es decir, inferior a 5 P) de sistemas de resina modificada con una tenacidad adecuada según realizaciones de la invención combinada con la alta resistencia a las microfisuras presentada por los artículos de laminado derivados de LRI resultantes la hace adecuada para la fabricación de estructuras complejas en una gama de diferentes industrias que incluyen las industrias aeroespacial, del transporte, electrónica, de la construcción y del tiempo libre. Específico para la industria aeroespacial, los sistemas de resina modificada pueden usarse para construir componentes que incluyen, pero no se limitan a, componentes de marco y tipo tirante para derivados de dos pasillos y programas de sustitución de un solo pasillo, componentes de recubrimiento del fuselaje, componente del control de vuelo integrado para programas de sustitución, estructuras de la caja del ala y sistemas de aspa del rotor para la aeronave de alas giratorias. Adicionalmente, los sistemas de resina modificada pueden usarse en la fabricación de material compuesto para sistemas textiles complejos.

15 Aunque se han descrito y mostrado ciertas realizaciones a modo de ejemplo en los dibujos adjuntos, debe entenderse que tales realizaciones son simplemente ilustrativas y no restrictivas de la amplia invención, y que la presente invención no debe limitarse a las construcciones y disposiciones específicas mostradas y descritas, ya que diversas otras modificaciones pueden ocurrírsele a aquellos generalmente expertos en la materia.

25

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de resina modificada para infusión de resina líquida, que comprende:
 - al menos una resina de base;
 - una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y
- 5 un material termoplástico, en el que la resina de base, las partículas y el material termoplástico se combinan para formar un sistema de resina modificada, el material termoplástico está presente en un peso neto inferior al 7 % del peso total del sistema de resina modificada, y la resina modificada tiene una viscosidad promedio inferior a 500 mPa·s [5 Poise] a una temperatura inferior a 180 °C, y
en el que el tamaño de partícula está entre 50 nm y 800 nm.
- 10 2. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, que comprende además un agente de curado de compuesto de amina basado en anilina.
3. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, en el que la resina de base es una de epoxi, bismaleimida, éster de cianato o una combinación de las mismas.
- 15 4. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 3, en el que la resina de base comprende una combinación de epoxis que incluyen al menos una di- y tri-epoxi y al menos una tetra-epoxi.
5. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, en el que las partículas son una de partículas de caucho de núcleo-envuelta funcionalizadas o partículas huecas.
6. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, en el que las partículas son una de partículas de caucho de núcleo-envuelta no funcionalizadas o partículas huecas.
- 20 7. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 5, en el que las partículas de caucho de núcleo-envuelta funcionalizadas comprenden un material de núcleo que es uno de polibutadieno-estireno, polibutadieno o una combinación de los mismos, y un material de envoltura que es uno de sílice, monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluye acrílico y poli(metacrilato de metilo), o una combinación de los mismos.
- 25 8. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 6, en el que las partículas de caucho de núcleo-envuelta no funcionalizadas comprenden un material de núcleo que es uno de polibutadieno-estireno, polibutadieno, o una combinación de los mismos, y un material de envoltura que es uno de sílice, monómeros polimerizados de derivados de ácido acrílico que contienen el grupo acrílico que incluye acrílico y poli(metacrilato de metilo) o una combinación de los mismos.
- 30 9. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, en el que, en una condición curada, las partículas están sustancialmente uniformemente dispersas en todo el sistema de resina modificada.
10. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, en el que el material termoplástico comprende uno de polímeros basados en fenoxi, polímeros de poli(éter sulfona), poli(éter éter sulfonas), polímeros de poli(metacrilato de metilo), polímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo, copolímeros de los mismos, o combinaciones de los mismos.
- 35 11. El sistema de resina modificada para infusión de resina líquida de la reivindicación 1, que comprende:
 - una resina de base que comprende al menos un epoxi;
 - un agente de curado;
 - un material termoplástico; y
- 40 una cantidad de partículas de núcleo-envuelta en una relación 1 a 0,56 de termoplástico con respecto a partículas, en el que la resina de base, el agente de curado, el material termoplástico y las partículas se combinan para formar un sistema de resina modificada que tiene una viscosidad promedio inferior a 500 mPa·s [5 Poise] a una temperatura inferior a 180 °C, la cantidad del peso neto de material termoplástico es inferior al 7 % del peso total del sistema de resina modificada.
- 45 12. Un proceso de fabricación, que comprende:
 - preparar una preforma;
 - disponer la preforma dentro de un molde;

calentar el molde a una temperatura predeterminada inferior a 180 °C; e

inyectar una resina líquida, en el que la resina líquida es el sistema de resina modificada de la reivindicación 1 junto con un agente de curado, que comprende una combinación de:

(i) al menos una resina de base;

5 (ii) un agente de curado;

(iii) una cantidad de partículas dentro de un intervalo predeterminado en una resina de soporte; y

(iv) un material termoplástico en una cantidad en peso neto inferior al 7 % del peso total del sistema de resina modificada, y

10 en el que el sistema de resina modificada tiene una viscosidad promedio inferior a 500 mPa·s [5 Poise] a una temperatura inferior a 180 °C, y en el que el tamaño de partícula es entre 50 nm y 800 nm.

13. El proceso de fabricación de la reivindicación 12, que comprende además incrementar una temperatura del molde a 180 °C a una tasa de hasta 10 °C por minuto.

14. El proceso de fabricación de la reivindicación 12, en el que, cuando el molde alcanza 180 °C, la temperatura se mantiene durante entre 30 minutos y 150 minutos.

15

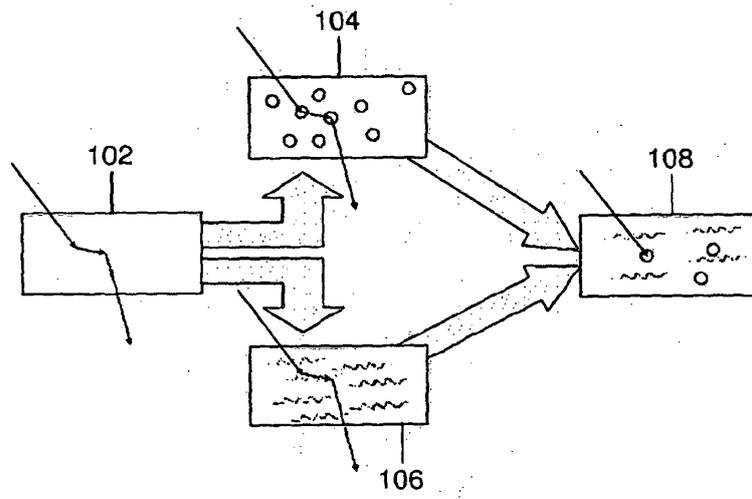


FIG. 1

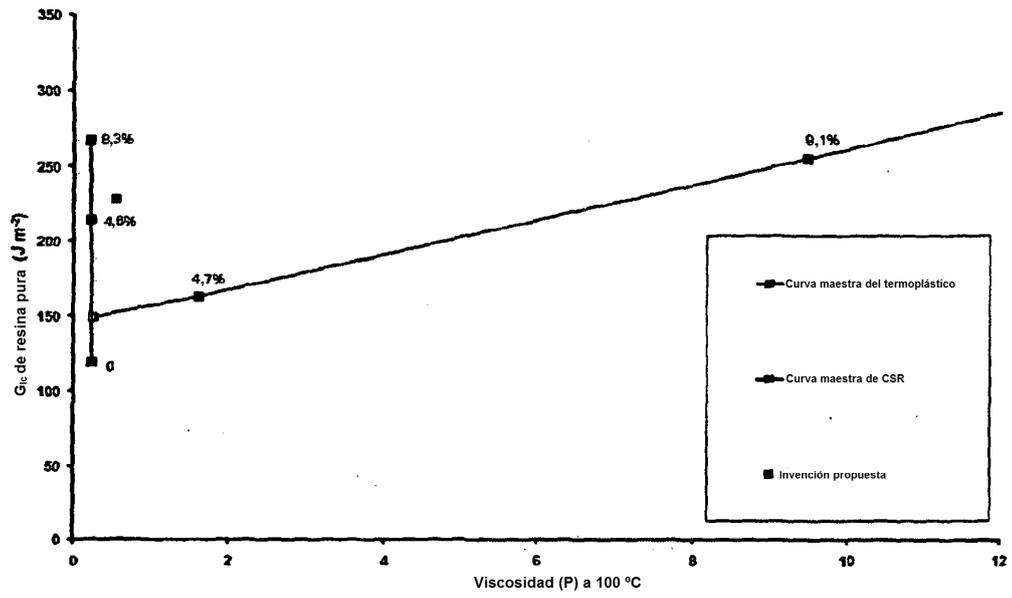


FIG. 2

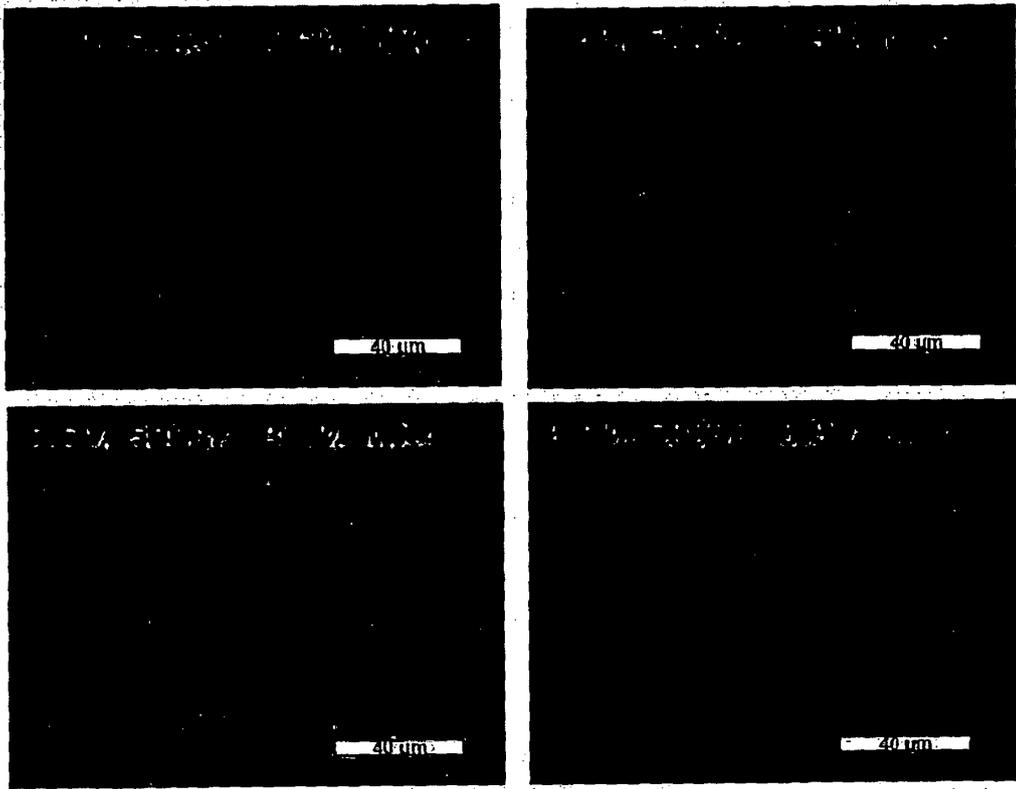


FIG. 3A

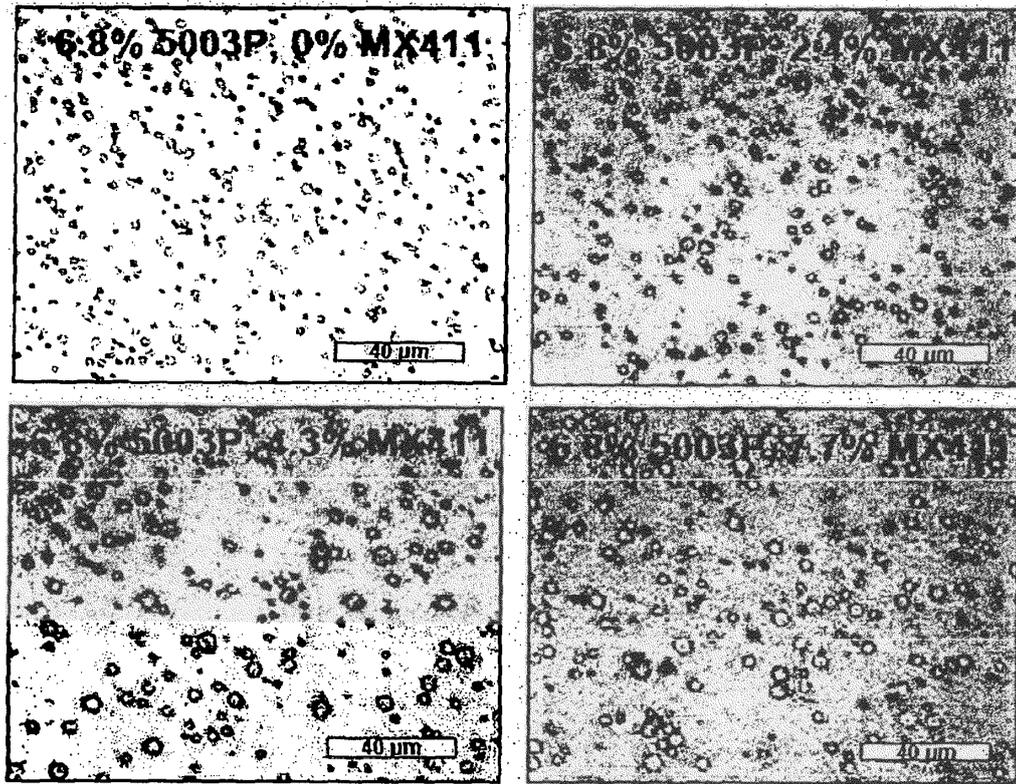


FIG. 3B

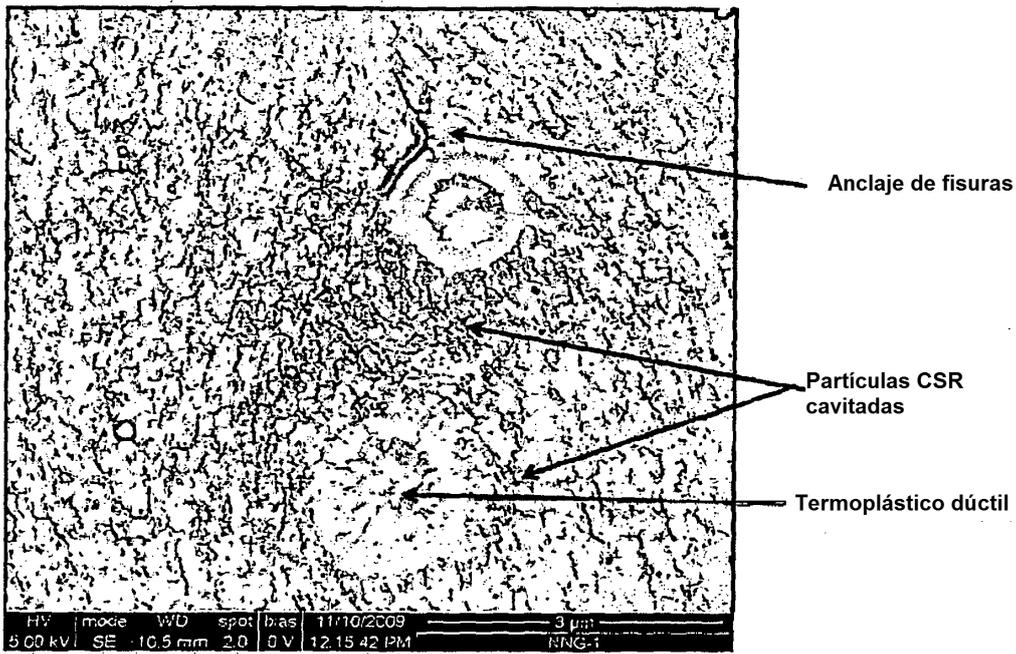


FIG. 4

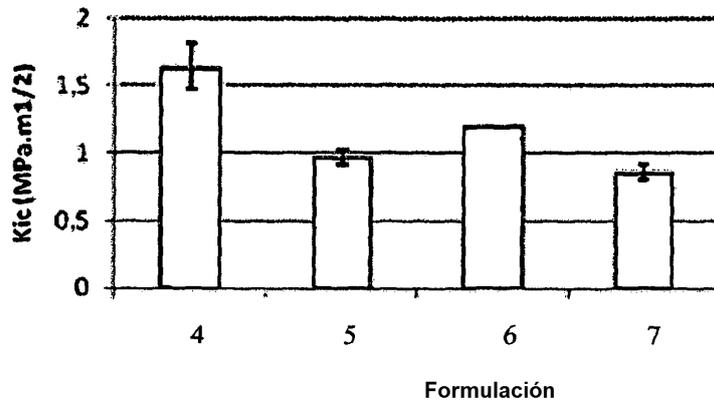


FIG. 5

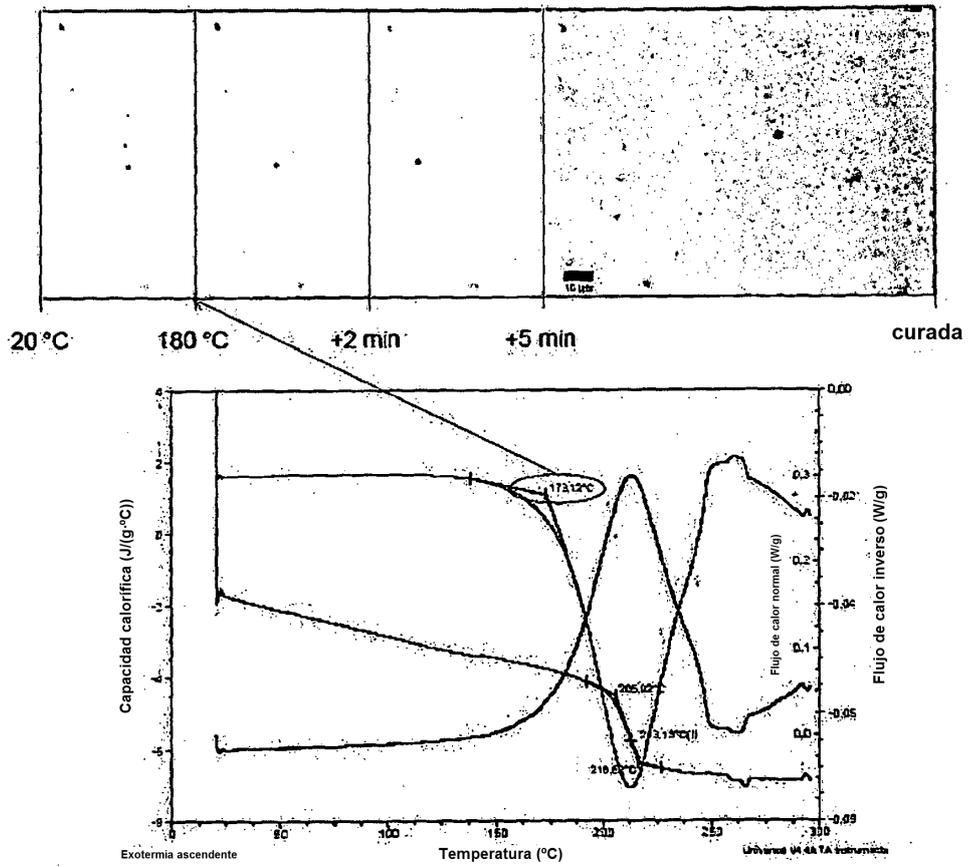


FIG. 6

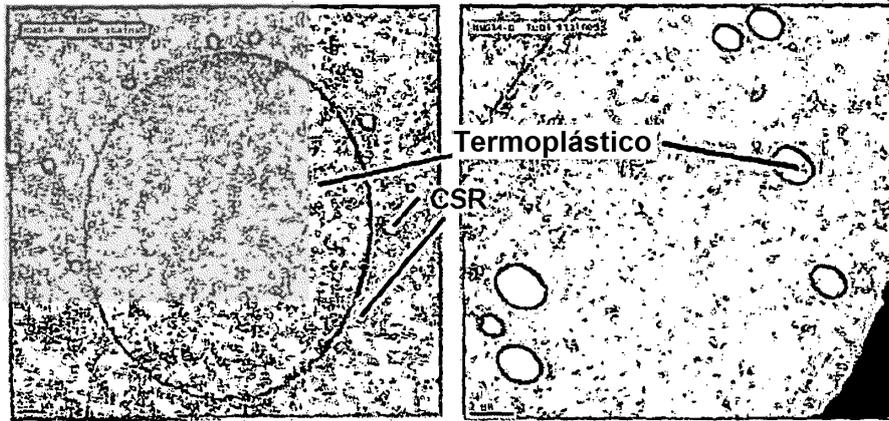


FIG. 7A

FIG. 7B

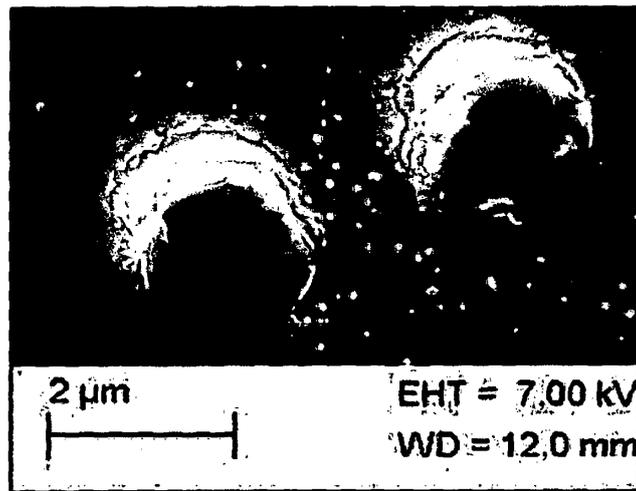


FIG. 8

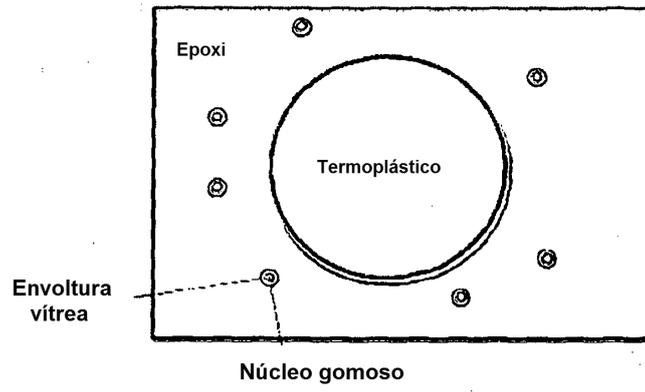


FIG. 9

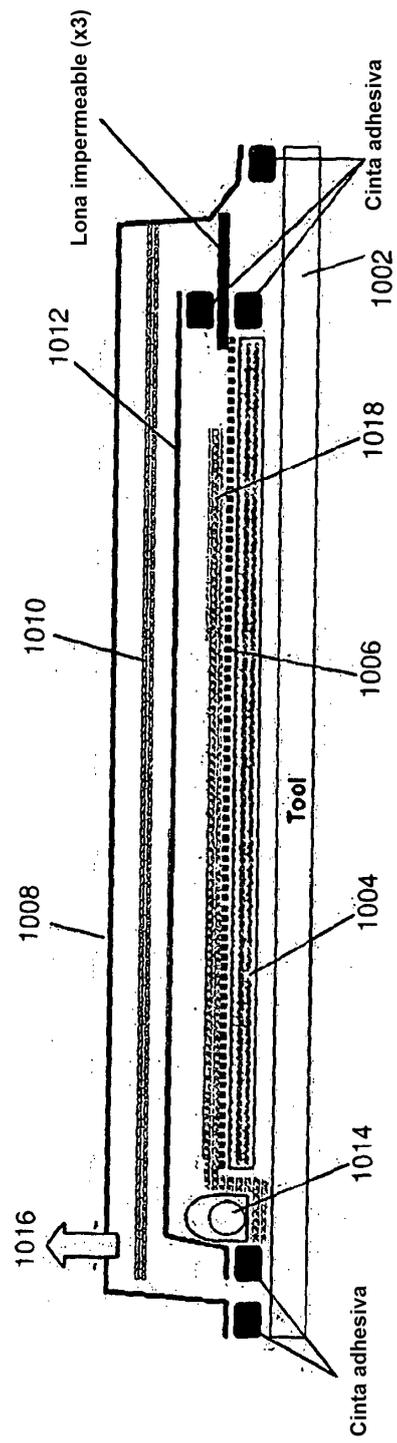


FIG. 10

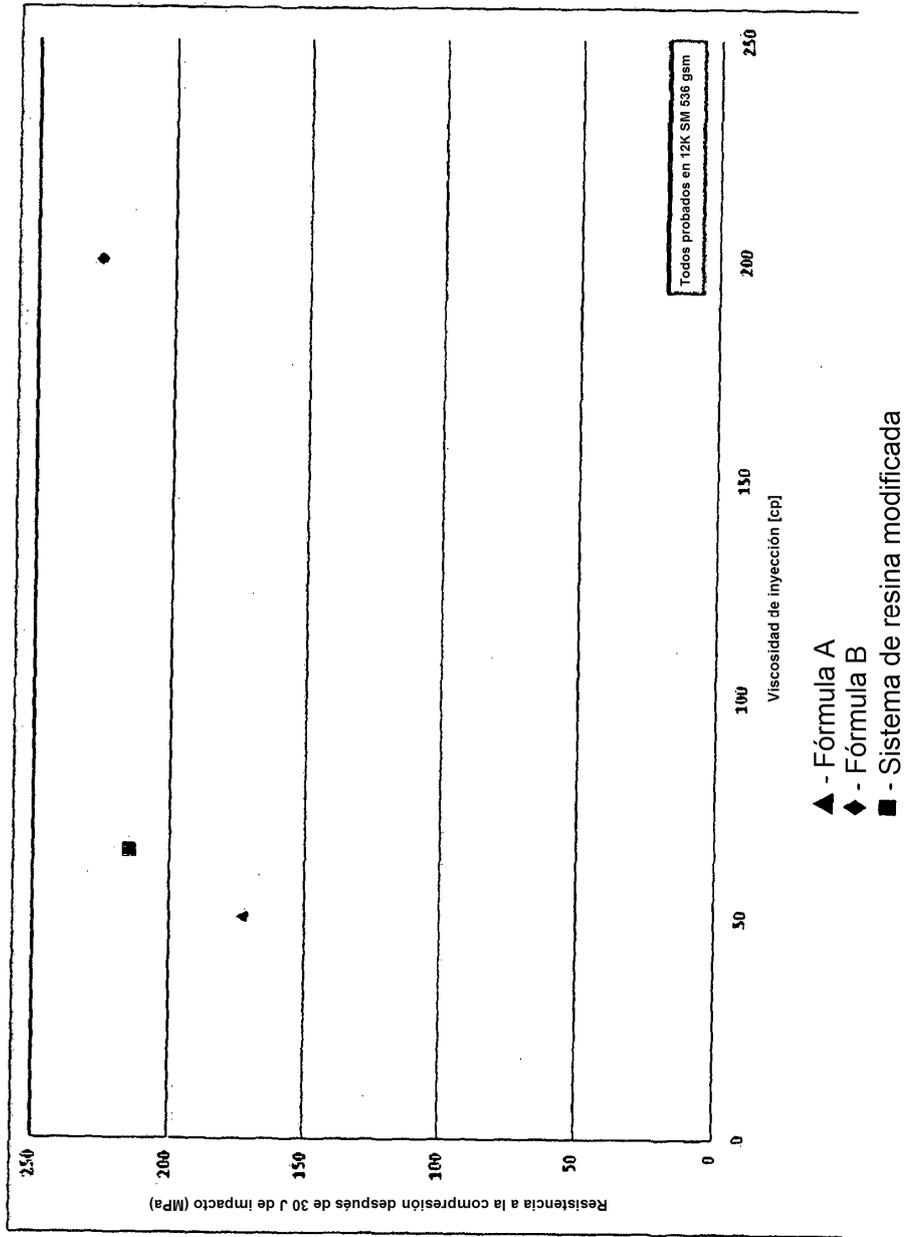


FIG. 11