

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 655**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2013 PCT/US2013/068384**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14099149**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2013 E 13795634 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2900738**

54 Título: **Endurecimiento de partículas para mejorar la resistencia a la fractura**

30 Prioridad:

19.12.2012 GB 201222934

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

23.11.2016

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
5 Garret Mountain Plaza
Woodland Park NJ 07424, US**

72 Inventor/es:

**FRULLONI, EMILIANO;
AERTS, VINCENT y
HILL, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 590 655 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).

Endurecimiento de partículas para mejorar la resistencia a la fractura

Descripción

5 **FONDO**

[0001] Compuestos de polímero reforzado con fibra (FRP) se han utilizado como materiales de ingeniería de alta resistencia, de bajo peso para sustituir a metales en estructuras aeroespaciales como estructuras primarias de aeronaves. Propiedades importantes de dichos materiales compuestos son de alta resistencia, rigidez y peso reducido.

[0002] Capas múltiples de capas de preimpregnado se utilizan habitualmente para formar piezas de materiales compuestos estructurales que tienen una estructura laminada. Delaminación de dichas piezas compuestas es un modo de fallo importante. La delaminación se produce cuando dos capas se desunen los unos de los otros. Factores limitantes de diseño importantes incluyen tanto la energía necesaria para iniciar una delaminación y la energía necesaria para propagarla.

[0003] Un compuesto endurecido (por ejemplo disposición de preimpregnado) con una mejor resistencia a la delaminación es uno con una resistencia tras compresión mejorada después de impacto (CAI) y resistencia a la fractura (G_{IC} y G_{IIC}).

[0004] CAI mide la capacidad de un material compuesto para tolerar daños. En la prueba para medir CAI, el material compuesto está sujeto a un impacto de una energía dada y después cargada en compresión. El área dañada y la profundidad de la abolladura se miden tras el impacto y antes de la prueba de compresión. Durante esta prueba, el material compuesto está limitado para asegurar que no hay inestabilidad elástica y se registra la resistencia del material compuesto.

[0005] Resistencia a la fractura es una propiedad que describe la capacidad de un material que contiene una grieta para resistir la fractura, y es una de las propiedades más importantes de un material para aplicaciones aeroespaciales. Tenacidad a la fractura es una forma cuantitativa de expresar la resistencia de un material a la rotura frágil cuando una grieta está presente.

[0006] Resistencia a la fractura puede ser cuantificada como la velocidad de liberación de energía de deformación (G_c), que es la energía disipada durante fractura por unidad de área de superficie de fractura recién creada. G_c incluye G_{IC} (Modo I - modo de apertura) o G_{IIC} (Modo II - en plano de corte). El subíndice "Ic" denota apertura de grieta de Modo I, que se forma bajo una tensión de tracción normal, perpendicular a la grieta, y el subíndice "Iic" denota grieta Modo II producida por una tensión de corte que actúa en paralelo al plano de la grieta y perpendicular al frente de la grieta. La iniciación y crecimiento de una delaminación se determina a menudo mediante el examen de tenacidad a la fractura Modo I y Modo II.

40 **RESUMEN**

[0007] Se describe en el presente documento una capa de preimpregnado curable que tiene dos láminas de resina aplicada a la superficie superior y la superficie inferior, respectivamente, de una capa de fibras de refuerzo impregnadas de resina, en el que las láminas de resina contienen partículas endurecedoras insolubles, y partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables, pero la matriz de resina que impregna las fibras de refuerzo no contiene las mismas partículas de endurecimiento. Las partículas insolubles de endurecimiento son insolubles en la matriz de resina de las láminas de resina después del curado de la capa de preimpregnado. Las partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables son parcialmente solubles o hinchables en la matriz de resina de las láminas de resina después del curado de la capa de preimpregnado, pero permanecen como partículas discretas después del curado. Una estructura de material compuesto puede estar formado mediante la fijación de una pluralidad de estas capas de preimpregnado.

[0008] Los métodos relacionados con la fabricación de la capa de preimpregnado y la estructura de material compuesto también se dan a conocer en el presente documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

60 **[0009]**

- FIG. 1A-1D** ilustra un proceso de cuatro láminas para la fabricación de una capa de preimpregnado.
- FIG. 2** ilustra un sistema ejemplar para llevar a cabo el proceso de cuatro láminas, de acuerdo con una realización.
- FIG. 3A** ilustra un sistema de formación de preimpregnado de ejemplo de acuerdo con otra realización, en el que una perla de resina se forma por delante de la primera línea de contacto de presión.
- FIG. 3B** es una vista despiezada de la perla de resina que se muestra en la FIG. 3A.

FIG. 4 es una imagen de microscopía óptica que muestra una vista en sección transversal de un laminado curado formado de acuerdo con un proceso en dos láminas.

FIG. 5 es una imagen de microscopía óptica que muestra una vista en sección transversal de un laminado curado formado de acuerdo con un proceso de cuatro láminas.

5 **FIG. 6A** es una vista ampliada de las regiones interlaminares del laminado curado se muestra en la FIG. 4.

FIG. 6B es una vista ampliada de las regiones interlaminares del laminado curado se muestra en la FIG. 5.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 **[0010]** Se han hecho intentos para endurecer la región interlaminar entre capas de preimpregnado adyacentes utilizando partículas de endurecimiento. Partículas termoplásticas solubles no reticuladas, se han utilizado para endurecer sistemas de resina termoendurecible pero se han asociado con varios problemas. Un problema con las partículas termoplásticas que se disuelven durante el curado es que el material compuesto resultante no retiene propiedades termomecánicas suficientes termoendurecibles. Algunas partículas insolubles no permiten el material de resina a penetrar en las partículas provocando un desunión entre las partículas y la matriz de resina, por lo tanto, no confieren una resistencia suficiente para el material compuesto. Por lo tanto, la selección de partículas de endurecimiento es importante.

20 **[0011]** El documento WO 2012/087602 A2 da a conocer composiciones de resina que comprende una resina epoxi termoendurecible; y al menos dos tipos de partículas interlaminares de endurecimiento; en el que un primer tipo de partículas endurecedoras interlaminares son insolubles en dicha resina epoxi termoendurecible; en el que un segundo tipo de partículas endurecedoras interlaminares son parcialmente solubles o hinchables en dicha resina epoxi termoendurecible. El documento WO 2009/032809 A1 da a conocer un material compuesto que comprende: un primer material preimpregnado con una resistencia mejorada a la formación microdeformación y kinkband; y un segundo material de preimpregnado con una mayor resistencia a la delaminación.

30 **[0012]** Se ha encontrado que mediante la incorporación de cierta mezcla de partículas de endurecimiento en las regiones interlaminares de un compuesto de múltiples capas, la CAI y tenacidad a la fractura del material final, composito curado puede mejorarse. El compuesto de múltiples capas en este contexto se refiere a un laminado compuesto de múltiples capas estructurales dispuestas en una disposición de apilamiento (es decir, un laminado). Cada capa estructural se compone de fibras impregnadas de resina, es decir, fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina. La "región interlaminar" se refiere a la región entre dos capas estructurales adyacentes de fibras de refuerzo.

35 **[0013]** Además, se ha descubierto que la tenacidad a la fractura G_{IIC} del compuesto de múltiples capas puede mejorarse adicionalmente mediante la incorporación de una mezcla específica de las partículas de endurecimiento insolubles y las partículas de endurecimiento parcialmente solubles (o hinchables) en las regiones interlaminares de un compuesto de múltiples capas, además a la utilización de un proceso de cuatro láminas para aplicar las partículas de endurecimiento de las capas estructurales. Se encontró inesperadamente que la colocación de las partículas de endurecimiento a través de los resultados del proceso de cuatro láminas en una región interlaminar sustancialmente uniforme debido a que las partículas no migran fuera de la región interlaminar en el curado del material compuesto de capas múltiples (o laminado preimpregnado).

45 **[0014]** Esta mejora se ve cuando se compara con el mismo compuesto en el que se aplica la mezcla de partículas de endurecimiento a través de un proceso de dos láminas durante la fabricación. Sin embargo, la misma mejora en tenacidad G_{IIC} a la fractura no se ve cuando se utiliza el proceso de cuatro láminas, pero sólo un tipo de partículas de endurecimiento (insolubles o parcialmente solubles/hinchables) se incorpora en las regiones interlaminares.

50 **[0015]** **FIGs. 1A-1D** ilustra el proceso de cuatro láminas mencionadas anteriormente. Haciendo referencia a la FIG. 1A, láminas de dos resinas 11, 12 se aplican a las superficies superior e inferior, respectivamente, de una capa de fibras de refuerzo 10. Las fibras de refuerzo 10 pueden ser fibras alineadas unidireccionalmente (es decir, fibras continuas alineadas en el mismo plano y en la misma dirección). Sin embargo, se debe entender que las fibras de refuerzo 10 pueden estar alineadas en múltiples direcciones o pueden tomar la forma de una tela tejida. El calor y la presión se aplican entonces al conjunto resultante para formar una capa de fibra impregnada de resina 13 como se muestra en la FIG. 1B. Con referencia a las FIGs. 1C y 1D, láminas de dos resina adicionales 14, 15 se presiona posteriormente sobre las superficies superior e inferior, respectivamente, de la capa impregnada de resina 13 para producir una capa de material compuesto 16, también referido como un "preimpregnado" o "capa de preimpregnado". Para formar una estructura compuesta, una pluralidad de capas de material compuesto 16 se establecen en una disposición de apilamiento para formar un material compuesto de partículas que tienen tenacidad de extendido de la región interlaminar entre las capas adyacentes de material compuesto.

60 **[0016]** En una realización, las láminas de resina 11, 12, 14, 15 se forman a partir sustancialmente de la misma matriz de resina termoestable curable con la diferencia de que las láminas exteriores 14 y 15 contienen una mezcla de partículas de endurecimiento insolubles y parcialmente solubles o hinchables, mientras que las dos primeras láminas 11 y 12 no lo hacen. La relación de (i) partículas de endurecimiento insolubles a (ii) partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables en la matriz de resina que forman las láminas de resina

exteriores 14, 15 pueden ir desde 20:80 a 80:20.

[0017] FIG. 2 ilustra un sistema ejemplar para llevar a cabo el proceso de cuatro láminas. Una capa continua de fibras de refuerzo 20 se introducen en una zona de impregnación 21 a lo largo de una trayectoria longitudinal 22. Dos láminas de resina 23, 24, sin partículas de endurecimiento, cada uno soportado por un papel de liberación, son desenrollados de rodillos de alimentación 25, 26 y presiona sobre las superficies superior e inferior, respectivamente, de la capa de fibra 20 a través de la ayuda de presión/rodillos de consolidación 27, 28, 29, 30 como la capa de fibra 20 se mueve a través de las líneas de contacto de presión formadas por los rodillos de presión 27-30. La presión de los rodillos de presión 27-30 hace que las láminas de resina 23, 24 para impregnar la capa de fibras 20, lo que resulta en una capa impregnada de resina de fibra 31. Los papeles de liberación P1 y P2, que apoyan láminas de resina 23 y 24, respectivamente, están a continuación, peladas de la superficie de la capa de fibras impregnada 31 después de que pasa a través de la segunda línea de contacto de presión entre los rodillos 29 y 30. A continuación, dos láminas de resina adicionales 32, 33 que contienen partículas endurecedoras desenrolladas de rodillos de alimentación 34, 35 y están presionadas sobre las superficies superior e inferior, respectivamente, de la capa de fibra impregnada 31, a través de la ayuda de la presión/consolidación de rodillos 36, 37, 38, 39, lo que resulta en preimpregnado 40. Papel de liberación P3, que apoya resina 32, se despegar del preimpregnado 40 después de que pasa a través del estrechamiento entre los rodillos 38 y 39. Como tal, el material preimpregnado resultante 40 está en un papel de liberación y puede terminarse en una localización aguas abajo (no mostrado). Las primeras dos láminas de resina 23, 24 pueden ser precalentadas antes de y anterior a las líneas de contacto de presión formadas entre rodillos de presión opuestos 27-30 con el fin de suavizar las láminas de resina y facilitar el proceso de impregnación. Sin embargo, la calefacción durante la impregnación no es suficiente para curar la matriz de resina.

[0018] El proceso de cuatro láminas descritas anteriormente es diferente de un proceso de dos láminas, que es más típico en la industria para formar un preimpregnado. En el proceso de dos láminas, sólo dos láminas de matriz de resina se aplican a lados opuestos de una capa de fibras de refuerzo utilizando calor y presión para impregnar de ese modo las fibras. Cuando la matriz de resina contiene partículas de endurecimiento que son mayores que los intersticios o espacios entre las fibras adyacentes, las partículas se filtran por las fibras durante la impregnación, y por lo tanto, permanecen en el exterior de la capa de fibras.

[0019] FIG. 3A ilustra otro sistema de formación de material preimpregnado, que es similar a la mostrada en la FIG. 2 excepto en que se forma una gota de resina 41 entre dos papeles de liberación P4, P5 por delante de la primera línea de contacto formada entre la presión/rodillos de consolidación 44, 45 para impregnar la capa 42 de fibras de refuerzo, y el contenido de resina se controla cambiando la brecha entre los rodillos 44, 45 para formar una capa de fibras impregnada de resina 48. La perla de resina 41 es una acumulación de exceso de resina a propósito construido por delante de la primera línea de contacto formada entre los rodillos 44, 45. Una vista despiezada de la perla de resina 41 se muestra en la FIG. 3B. A medida que la capa de fibra de refuerzo pasa a través del exceso de resina que se recubre de la propia resina. Una resina que no contiene partículas se utiliza en este paso del proceso. En una realización, el grano de la resina 41 puede ser creado por lo que permite un poco de resina que se extiende sobre uno de los papeles de liberación antes de que llegue a la primera línea de contacto. Los papeles de liberación P4, P5 después se eliminan de la capa 48 de fibra impregnada con resina después de que pasa a través de la segunda presión de línea de contacto formada por los rodillos 46 y 47. Posteriormente, dos láminas de resina adicionales 49, 50 que contienen partículas de endurecimiento después presionan sobre la capa de fibra 48 impregnada de resina para formar un material preimpregnado como se describe anteriormente en relación con la FIG. 2.

Solubilidad

[0020] La determinación de si ciertas partículas son insolubles o solubles se refiere a la solubilidad en un sistema de resina particular en el que residen. El sistema de resina puede incluir una o más resinas termoestables, agentes y/o catalizadores de curado, y cantidades menores de aditivos opcionales para modificar las propiedades de la matriz de resina sin curar o curado.

[0021] Microscopía de fase caliente se puede utilizar para determinar si una partícula es insoluble, parcialmente soluble, o hinchable en una matriz de resina. En primer lugar, se mide una muestra de partículas poliméricas secas (es decir, no se combina con una resina) para determinar el tamaño medio de partícula y el volumen. En segundo lugar, una muestra de partículas se dispersa en la matriz de resina deseada a través de la mezcla mecánica. En tercer lugar, una muestra de la mezcla resultante se coloca en un portaobjetos de microscopio que se coloca después en una configuración de platina caliente bajo un microscopio. A continuación, la muestra se calienta a la temperatura de curado deseada, y se observa y se mide cualquier cambio en el tamaño, el volumen o la forma de las partículas. Todas las pruebas de fase caliente se puede llevar a cabo a una carga de partículas de 10 % en peso (porcentaje en peso) de la matriz de resina que no contiene curativo o catalizador.

Partículas insolubles endurecedoras

[0022] Cuando las partículas de endurecimiento se someten al análisis de microscopía de fase caliente arriba y cualquier cambio en el diámetro o el volumen de la partícula es mínima, por ejemplo, menos de 5%, preferiblemente

menos de 1%, en comparación con las partículas originales "secas", a continuación, las partículas se consideran ser insolubles. En algunas realizaciones, las partículas de endurecimiento insolubles incluyen partículas que se funden durante el análisis de microscopía de fase caliente, pero que son incompatibles con la matriz de resina y por lo tanto reforman en partículas discretas tras el enfriamiento. Con fines analíticos solamente, las partículas pueden fluir durante el análisis de microscopía de fase caliente y el grado de cristalinidad también se pueden cambiar.

[0023] Para matriz de resina a base de epoxi, partículas insolubles pueden incluir partículas poliméricas hechas de uno o más polímeros seleccionados de: poliamidaimida (PAI), poliamida (PA) polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEKK), poliéster, polipropileno, sulfuro de polifenileno (PPS), polímeros de cristal líquido (LCD).

[0024] En una realización, las partículas insolubles son partículas termoplásticas insolubles que no se disuelven durante el proceso de curado y permanecen dentro de las regiones interlaminares del material compuesto curado. Ejemplos de partículas termoplásticas insolubles adecuadas incluyen partículas de poliamidaimida (PAI) y partículas de poliamida (PA) (por ejemplo, partículas de nylon o de polifalámida (PPA)), que son insolubles en el sistema de resina epoxi durante el ciclo de curado del mismo.

[0025] Ciertos grados de partículas de poliimida pueden ser adecuados como partículas endurecedoras insolubles. Por ejemplo, poliimiditas preparadas a partir de dianhídrido de ácido tetracarboxílico de benzofenona (BTDA), 4,4'-metilendianilina (MDA), y 2,4-toluenodiamina (TDA), y que tiene un contenido de carbono no ftalimida que contiene entre 90 y 92 carbonos aromáticos por ciento (por ejemplo, P84 disponible comercialmente de Lenzing AG).

[0026] Se ha demostrado que partículas termoplásticas insolubles son eficaces como endurecedores interlaminares para evitar la pérdida de rendimiento en mojado caliente. Debido a que estas partículas termoplásticas permanecen insolubles en una matriz de resina, incluso después del curado, imparten tenacidad mejorada, tolerancia al daño, el rendimiento sobre mojado caliente, procesamiento, resistencia al microagrietamiento, y la reducción de la sensibilidad de disolvente a la resina curada.

[0027] Además de las partículas poliméricas anteriores, partículas inorgánicas formadas de materiales conductores (por ejemplo, metal, grafito, carbono), cerámica, sílice, también se pueden añadir como partículas insolubles.

Partículas de endurecimiento parcialmente solubles y hinchables

[0028] Si la partícula se somete a la disolución parcial y no se disuelve completamente en una matriz de resina durante el curado térmico de la matriz de resina, entonces la partícula se considera que es parcialmente soluble. Cuando tales partículas parcialmente solubles están sujetas al análisis de microscopía de fase caliente anteriormente, el cambio en el diámetro o el volumen de la partícula es de más de 5% en comparación con las partículas "secas" originales, pero la partícula es todavía discernible como una partícula discreta después de curado y enfriamiento. Como se usa en este documento, "disolver" en una resina significa la formación de una fase homogénea con la resina circundante.

[0029] Partículas "hinchables" incluyen partículas que aumentan en el diámetro de partícula o el volumen en más de un 5% cuando se somete al análisis de microscopía de fase caliente anteriormente. La inflamación es causada por la infusión de la matriz de resina circundante en la superficie exterior de la partícula.

[0030] Se ha demostrado partículas termoplásticas parcialmente solubles o hinchables para impartir buenas propiedades de resistencia a la tracción de un material compuesto. Ciertas partículas termoplásticas reticuladas de ingeniería son particularmente adecuadas como partículas interlaminares de endurecimiento. Estas partículas termoplásticas reticuladas pueden ser consideradas como parcialmente solubles, y, al mismo tiempo, hinchables.

Partículas termoplásticas reticuladas de ingeniería

[0031] En una realización, la partícula termoplástica reticulada de ingeniería se compone de una red de reticulación creada por reticulación de un polímero termoplástico reticulable que tiene uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo a los grupos reactivos, en el que el agente de reticulación directamente reticula las cadenas de polímero entre sí a través de los grupos reactivos. Los grupos reactivos pueden ser grupos terminales o grupos colgantes en la cadena principal del polímero. La reacción de reticulación directa de esta realización puede ser descrita como "atar" las moléculas de polímero a través de la reticulación directa de las cadenas de polímero utilizando uno o más grupos reactivos.

[0032] Partículas termoplásticas reticuladas pueden ser producidas por un proceso de emulsión, que incluye la disolución del polímero termoplástico, el agente de reticulación y un catalizador en un disolvente común, que es inmisible con agua. Una emulsión se crea entonces en agua mediante el uso de un agente tensioactivo no iónico, con lo cual se forman partículas emulsionadas. Las partículas emulsionadas son posteriormente secadas y curadas de modo que las cadenas poliméricas se reticulan químicamente. Las condiciones de reacción y el tipo y el nivel de agente de reticulación determinarán las propiedades finales de las partículas. Condiciones de reacción tales como

temperatura resultan en mayor reticulación. Agentes de reticulación con funcionalidad mayor afectarán a la magnitud de la reticulación de las partículas termoplásticas. Otros agentes de reticulación con funcionalidad relativamente inferior se reticulan en menor medida. La concentración de agente de reticulación también será directamente proporcional a la extensión de la reticulación.

[0033] Los ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados que son susceptibles a la reticulación incluyen, pero no se limitan a, los seleccionados a partir de: polietersulfonas (PES) con grupos terminales hidroxilo; polieterimidias (PEI) con grupos terminales hidroxilo, grupos amina o grupos terminales anhídrido; polifenileneoxidas (PPO) o de éter de polifenileno (PPE) con grupos terminales hidroxilo; poliariletercetona (PAEK), incluyendo polieteretercetona (PEEK), polietercetonaacetona (PEKK), con grupos terminales fluoro- o hidroxilo; o cualesquiera polímeros de ingeniería termoplásticos con grupos terminales reactivos o grupos funcionales de la cadena principal. Los ejemplos específicos de polímeros termoplásticos reticulables incluye PES con grupos terminales hidroxilo, copolímero PES-PEES con grupos terminales amina, PEI con grupos terminales de amina, PPE con grupos terminales hidroxilo.

[0034] Dependiendo de la naturaleza química de los grupos terminales del polímero termoplástico/funcionalidades, un agente de reticulación multifuncional apropiado con múltiples sitios reactivos se puede seleccionar. Ejemplos de tales agentes de reticulación son: derivados de melamina alquilada (por ejemplo, Cymel 303), cloruros de ácido (por ejemplo, 1,3,5 tricloruro bencenotricarbonilo), epóxidos multifuncionales (por ejemplo Araldito MY0501, MY721), ácidos carboxílicos (por ejemplo, 1,2,4,5 ácido bencenotetracarboxílico). Polímeros termoplásticos poliinsaturados también pueden ser fácilmente reticulados mediante adición de radicales usando calor, UV u otra técnica de curado por radiación.

[0035] En otra realización, la invención proporciona una partícula de ingeniería compuesta de una red de polímero de interpenetración (IPN), que se compone de cadenas de polímero termoplásticas entrelazadas con una red de reticulación independiente. La IPN se crea por reacción de uno o más compuestos (por ejemplo, monómeros reticulables) que tiene uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos en presencia de un polímero termoplástico. La reacción (que se produce en reticulación determinada o las condiciones de curado) hace que los compuestos a ser reticuladas a través de los grupos reactivos, formando de este modo una red de reticulación independiente. Como tal, las cadenas de polímeros termoplásticos se entrelazan con la red de reticulación independiente a un nivel molecular para formar una IPN. Este enfoque puede ser descrito como "atar" las cadenas de polímeros termoplásticos a través de la formación de una red de reticulación pendiente separada e independiente, creando así una red de inter-penetración. Por lo tanto, en esta realización, el polímero termoplástico no necesita tener grupos reactivos sobre la misma.

[0036] A modo de ejemplo, una IPN puede ser creada por: (i) la formación de una emulsión que contiene un polímero termoplástico, una resina epoxi multifuncional y un agente de curado de amina capaz de reticulación de la resina epoxi; (ii) la eliminación del disolvente de la emulsión y la recogida del condensado, que está en la forma de partículas sólidas; (iii) el secado de las partículas seguido de curado (por ejemplo, por calentamiento) de modo que la resina epoxi se vuelve reticulada. Como resultado de curado, la resina epoxi reticulada forma una IPN con el polímero termoplástico.

[0037] Las partículas termoplásticas reticuladas descritas en este documento son termodinámicamente compatibles con una matriz de resina termoestable, tal como una matriz a base de epoxi, y son químicamente reticuladas con el fin de prevenir su disolución total en la resina durante el curado de la resina matriz.

[0038] Las partículas termoplásticas reticuladas descritas en este documento también forman una "interfaz de gradiente" con la matriz de resina circundante en la que residen. El término "interfaz de gradiente" tal como se utiliza aquí, se refiere a la interfaz gradual y fuerte entre cada una de las partículas y la matriz de resina circundante. Una interfaz de gradiente se consigue mediante el uso de partículas termoplásticas reticuladas de ingeniería que son termodinámicamente compatibles con la resina termoestable, por ejemplo, epoxi. La concentración de polímero termoplástico en el núcleo de una partícula de termoplástico reticulado es mayor en el centro y disminuye gradualmente hacia la superficie exterior de la partícula como la matriz de resina entra en la partícula de la superficie exterior y se mueve hacia el núcleo. Esta disminución gradual en la concentración termoplástica desde el núcleo hasta la superficie exterior de la partícula termoplástica forma la interfaz de gradiente entre cada una de las partículas termoplásticas y la matriz de resina circundante. Por lo tanto, no hay ninguna delimitación nítida o de transición entre la resina termoendurecible y la partícula termoplástica. Si una delimitación nítida o de transición estaba presente, la interfaz entre la resina termoplástica y termoestable sería mucho más débil en un material compuesto en comparación con un material compuesto que contiene una interfaz de gradiente. Como tal, las partículas termoplásticas reticuladas también pueden ser consideradas "hinchables" porque la matriz de resina puede difundirse en las partículas cuando las partículas se mezclan en la matriz de resina, lo que resulta en un aumento en el tamaño de partícula. Sin embargo, las partículas reticuladas permanecerán como partículas discretas y discernibles después del curado de la matriz de resina.

[0039] "Partícula discreta" como se usa aquí, se refiere a una partícula que es discernible en una matriz de resina, y que se puede detectar mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica o de interferencia diferencial de microscopía de contraste (DIC).

[0040] El beneficio de las partículas termoplásticas reticuladas es la capacidad de alcanzar localmente alta concentración de termoplástico en la región interlaminar sin enfrentar el riesgo de obtener una inversión de fase. Se sabe que el contenido termoplástico en la región interlaminar aumenta la dureza del material. Sin embargo, cuando grandes cantidades de termoplástico compatible lineal se mezclan con o se disuelven en una resina termoestable, se sabe que el termoplástico separa en fases de una manera invertida durante el curado de la resina termoestable, también conocido como separación de fases de reacción inducida, que conduce a una fase termoplástica continua con inclusiones de polímero termoestable. Esta inversión de fase, a su vez, es gravemente perjudicial para las propiedades del compuesto, principalmente para resistencia a la temperatura y resistencia a los disolventes.

[0041] Otros ejemplos de partículas termoplásticas parcialmente solubles y/o hinchables que son adecuadas para el endurecimiento interlaminar incluyen ciertas calidades de partículas de poliimida. Poliimidias termoplásticas útiles para los propósitos discutidos en el presente documento pueden hincharse o ser parcialmente solubles en el sistema de resina, al menos, durante el ciclo de curado, sino que también deben resistir la disolución de tal manera que permanezcan como partículas discretas después del curado. No todas las poliimidias funcionan igualmente para tal aplicación. Las poliimidias que tienen solubilidades tan grandes que se disuelvan por completo durante la preparación de la matriz de resina o durante el proceso de fabricación de preimpregnado no son adecuadas.

[0042] Las poliimidias basadas en dianhídrido ácido tetracarboxílico de benzofenona (BTDA) y 5(6)-amino-1-(4'-aminofenilo)-1,3,3-trimetilindano (AATI), y contienen sólo aproximadamente el 81 por ciento aromático, 40 átomos de carbono no-ftalimida, serían útiles para los propósitos discutidos en este documento. Del mismo modo, los basados en mezclas de AATI y MDA o TDA se esperaría que trabajarían, siempre que el contenido de carbono aromático, no ftalimida es menor que 90%. Se espera que otros poliimidias sean útiles en los que la diamina se basa en su totalidad o en parte, en 2,2,4-trimetil-1, 6-diamina. Poliimidias basadas en BTDA y AATI son también adecuadas. Tales poliimidias están disponibles comercialmente bajo la marca comercial MATRIMID® 5218 de la Ciba-Geigy Corporation.

[0043] Los ejemplos adicionales de partículas hinchables incluyen partículas de caucho funcionalizadas. Partículas de caucho funcionalizadas se forman de los elastómeros funcionalizados, que pueden incluir cauchos de dieno y de olefina que tienen, o han sido modificados para incluir carboxilo, carboxamida, anhídrido, epoxi, o la funcionalidad de amina. Estas partículas de caucho se caracterizan además por ser parcialmente reticuladas, de manera que exhibirán suficiente integridad para resistir ser solubilizadas apreciablemente a temperaturas que normalmente se encuentran durante la fabricación y el curado del material compuesto en las que se incorporan.

[0044] En general, las partículas insolubles y parcialmente solubles/hinchables pueden tener tamaños de partícula o diámetros en el intervalo de 5 a 70 µm. Las partículas pueden ser regulares o irregulares en su forma, y pueden tomar la forma de partículas esféricas, partículas molidas, bolitas, etc.

[0045] En un compuesto, la cantidad total de partículas de endurecimiento (partículas insolubles y parcialmente solubles/hinchables) puede constituir aproximadamente 2% a 30% del peso de la matriz de resina. Preferiblemente, el contenido de endurecimiento de las partículas está dentro del intervalo de 5% a 20% en peso. La cantidad óptima dependerá de la dureza inherente de la matriz de resina, la dureza de las partículas, así como otros factores.

Matriz de resina

[0046] La matriz de resina (o sistema de resina), en la que se dispersan las partículas de endurecimiento, se refiere a una formulación de resina curable y puede contener una o más resinas termoestables, que incluyen, pero no se limitan a, resinas epoxi, bismalimida, resinas de éster de vinilo, resinas de cianato de éster, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas fenólicas, resinas de benzoxazina, resinas condensadas formaldehida (como con urea, melamina o fenol), poliésteres, acrílicos, y combinaciones de los mismos. En una realización, la matriz de resina es una formulación termoestable basada en epoxi que contiene una o más resinas epoxi multifuncionales como el componente polimérico principal.

[0047] Las resinas epoxi adecuadas incluyen derivados de poliglicidilo de diamina aromática, aminas primarias mono aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas incluyen éteres de poliglicidilo de los bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y bisfenol K; y éteres de poliglicidilo de cresol y fenol basado novolacas.

[0048] Ejemplos específicos son los derivados de tetraglicidil de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), éter de diglicidil resorcinol, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol, éter bromobisfenol F diglicidil, derivados de tetraglicidil diaminodifenilmetano, éter de triglicidilo trihidroxifenil metano, poliglicidiléter de fenol-formaldehído novolac, poliglicidiléter de novolaca de o-cresol o éter tetraglicidil de tetrafeniletano.

[0049] Las resinas epoxi comercialmente disponibles adecuadas para uso en la matriz de resina incluyen N, N, N', N'-tetraglicidil diamino difenilmetano (por ejemplo MY 9663, MY 720 y MY 721 de Huntsman); N, N, N', N'-tetraglicidil-bis (4-aminofenil) -1,4- diiso-propilbenceno (por ejemplo EPON 1071 de Momentive); N, N, N', N'-

tetraclicidilo-bis (4-amino-3,5-dimetilfenil) -1,4-diisopropilbenceno, (por ejemplo, EPON 1072 de Momentive); éteres de triglicidilo de p-aminofenol (por ejemplo MY 0510 de Huntsman); éteres de triglicidilo de m-aminofenol (por ejemplo MY 0610 de Huntsman); éteres diglicidilo de materiales basados en bisfenol A (por ejemplo, Tactix 123 de Huntsman); 2,2-bis (4,4'-dihidroxi fenil) propano (por ejemplo, DER 661 de Dow, EPON 828 de Momentive), éteres glicidílicos de resinas de novolaca fenol (por ejemplo, DEN 431, DEN 438 de Dow); novolac epoxi a base de dicitropentadieno (por ejemplo Tactix 556 de Huntsman); diglicidílico de 1,2-ftalato (por ejemplo GLY CEL A-100); derivado diglicidílico de Bisfenol F (por ejemplo, PY 306 de Huntsman). Otras resinas epoxi incluyen cicloalifáticos tales como 3', 4'-epoxiciclohexil-3,4-carboxilato epoxiciclohexano (por ejemplo CY 179 de Huntsman).

[0050] En general, la matriz de resina contiene una o más resinas termoestables, en combinación con aditivos tales como agentes de curado, catalizadores, comonomeros, agentes de control de reología, agentes de pegajosidad, modificadores de la reología, cargas inorgánicas u orgánicas, agentes endurecedores termoplásticos o elastoméricos solubles, estabilizadores, inhibidores, pigmentos/colorantes, retardantes de llama, diluyentes reactivos y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para modificar las propiedades de la matriz de resina antes o después del curado.

[0051] La adición de agente(s) y/o catalizador(es) puede aumentar la tasa de curación y/o reducir las temperaturas de curado de la matriz de resina de curado. El agente de curado para resinas termoestables se selecciona adecuadamente de agentes de curado conocidos, por ejemplo, aminas aromáticas o alifáticas, o derivados de guanidina. Se prefiere un agente de curado de amina aromática, preferiblemente una amina aromática que tiene al menos dos grupos de amino por molécula, y particularmente preferibles son sulfonas diaminodifeniles, por ejemplo, donde los grupos amino están en las posiciones meta- o para- con respecto al grupo sulfona. Los ejemplos particulares son 3,3'- y 4-,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilendianilina; bis (4-amino-3,5-dimetilfenil) -1,4-diisopropilbenceno; bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno; 4,4'metilenebis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA de Lonza); 4,4'metilenebis-(3-cloro, 2,6-dietil)-anilina (MCDEA de Lonza); 4,4'metilenebis- (2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA de Lonza); 3,5-dietil tolueno-2,4/2,6-diamina (D-EDTA 80 de Lonza); 4,4'metilenebis-(2-isopropil-6-metil) anilina (M-MIPA de Lonza); 4-clorofenil-N, N-dimetil-urea (por ejemplo, monurón); 3,4-diclorofenil-N, N-dimetil-urea (por ejemplo DiuronTM) y dicianodiamida (por ejemplo Amicure TM CG 1200 de Pacific Anchor Chemical).

[0052] Los agentes de curado adecuados también incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido endometilenotetrahidroftálico, y anhídrido trimelítico.

Fibras de refuerzo

[0053] Para la fabricación de materiales compuestos de alto rendimiento y preimpregnados, las fibras de refuerzo para los fines descritos en el presente documento se puede caracterizar en términos generales teniendo una alta resistencia a la tracción (TS) (por ejemplo, mayor que 3500 MPa) y un alto módulo de tracción (TM) (por ejemplo, superior a 230 GPa). Fibras útiles para estos propósitos incluyen fibras de carbono o grafito, fibras de vidrio y fibras formadas de carburo de silicio, alúmina, óxido de titanio, boro y similares, así como fibras formadas a partir de polímeros orgánicos tales como, por ejemplo, poliolefinas, poli(benzotiazol), poli(benzimidazol), poliarilatos, poli(benzoxazol), poliamidas aromáticas, éteres poliaril y similares, y puede incluir mezclas que tienen dos o más de tales fibras. Preferiblemente, las fibras se seleccionan de entre fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de poliamidas aromáticas, tales como las fibras vendidas por la DuPont Company bajo el nombre comercial de Kevlar. Además, las fibras de refuerzo a ser impregnadas con la matriz de resina puede estar en la forma de una lámina de fibras continuas, unidireccionales o multidireccionales, o como telas tejidas o no tejidas.

Piezas de material compuestas y láminas preimpregnadas

[0054] Las capas múltiples de capas de preimpregnado se podrían tender en una disposición de apilamiento para formar una pieza de material compuesto estructural que tiene una estructura laminada, seguida de curado. En ciertas realizaciones, las capas de preimpregnado dentro de la lámina se pueden colocar en una orientación seleccionada con respecto a la otra. Por ejemplo, una lámina preimpregnada puede incluir capas de preimpregnado que tengan arquitecturas de fibras unidireccionales, con las fibras orientadas en varios ángulos, 0°, 45°, 90°, etc., con respecto a la dimensión mayor de la lámina, tal como la longitud. Se puede entender además que, en ciertas realizaciones, los materiales preimpregnados que tienen cualquier combinación de las arquitecturas de fibra, tales como unidireccional y multi-dimensional, se pueden combinar para formar la lámina preimpregnada. La lámina preimpregnada puede estar formada en una herramienta de conformación para obtener una configuración tridimensional deseada. El curado de la lámina preimpregnada se produce normalmente bajo calor y presión.

EJEMPLOS

[0055] Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el producto y procedimiento de la presente divulgación.

65 Ejemplo 1 - Procedimiento de dos láminas

[0056] Una matriz de resina A se preparó en base a la formulación mostrada en la Tabla 1.

TABLA 1

Componentes	Cantidades [% en peso]
Araldito PY306	23,6
Araldito MY0510	23,6
PES	18,9
4,4' DDS	23,9
Nilon aromático (seco)	5,0
Partículas reticuladas PES-PEES	5,0

[0057] La matriz de resina se filmó entonces sobre un papel de soporte para formar una lámina de resina que tiene un peso aéreo de lámina (FAW) de 50 gsm.

[0058] Fibras de carbono Toho Tenax IMS65 se extendieron en una máquina de preimpregnado a un peso aéreo de 194 gsm. Dos láminas de resina se presan a continuación en cada lado opuesto de las fibras de cálculo para obtener un material preimpregnado con las siguientes características:

FAW = 194 gsm
 Contenido de resina = 34%

[0059] Hojas cortadas del preimpregnado anterior se pusieron de acuerdo con la norma EN 2565 para formar laminados. Los laminados se curaron a 180°C durante 2 horas usando una tasa de rampa de curación de 2°C/min para alcanzar la temperatura de curado. FIG. 4 muestra una imagen de microscopía óptica del laminado curado (en vista en sección transversal).

Ejemplo 2 - Proceso de cuatro láminas

[0060] Se formaron dos matrices de resina diferentes en función de las formulaciones que se muestran en las Tablas 2 y 3.

TABLA 2

Componentes [U-Lámina]	Cantidades (% en peso)
Araldito PY 306	26,2
Araldito MY 0510	26,2
PES	21,0
4,4' DDS	26,6

TABLA 3

Componentes [P-Lámina]	Cantidades (% en peso)
Araldito PY 306	21,0
Araldito MY 0510	21,0
PES	16,8
4'4' DDS	21,2
Nilon aromático	10,0
Partículas reticuladas PES-PEES	10,0

[0061] En las Tablas anteriores:

Araldito PY 306 = Epoxi bi-funcional a base de bisfenol F
 Araldito MY 0510 = Éter de triglicidilo de p-aminofenol

[0062] La matriz de resina en base a la formulación de la Tabla 2 a continuación, se filmó a un peso aéreo de 25 gsm sobre un papel de apoyo para obtener una lámina de resina etiquetada como "U-lámina". La matriz de resina en base a la formulación de la Tabla 3 a continuación, se rodó a un peso aéreo de 25 gsm sobre un papel de apoyo para obtener una lámina de resina etiquetada como "P-lámina". Fibras de carbono Toho Tenax IMS65 se extendieron en una máquina de preimpregnado a un peso aéreo de 194 gsm. Usando el proceso de cuatro láminas descritas anteriormente, dos U-láminas se presionan sobre los lados opuestos de las fibras de cálculo para obtener un material impregnado de resina preimpregnada con las siguientes características:

FAW = 194 gsm
 Contenido de resina = 20%

5 **[0063]** Dos P-láminas se prensan a continuación en los lados opuestos del material preimpregnado obtenido en la etapa anterior para obtener un material preimpregnado final con las siguientes características:

FAW = 194 gsm
 Contenido de resina = 34%

10 **[0064]** Hojas cortadas del preimpregnado anterior se pusieron de acuerdo con la norma EN 2565 para formar laminados. Los laminados se curaron a 180°C durante 2 horas usando una tasa de rampa de curación de 2°C/min para alcanzar la temperatura de curado.

15 **[0065] FIG. 5** muestra una imagen de microscopía óptica (aumentos X10) del laminado curado, en vista en sección transversal, fabricado a partir del proceso de cuatro láminas.

20 **[0066] FIGs. 6A y 6B** son vistas ampliadas de X20 de las regiones interlaminares de los laminados curados que se muestran en la FIG. 4 y la FIG. 5, respectivamente.

25 **[0067]** Como se puede ver en las FIGs. 4, 5, 6A, y 6B, la estructura laminada obtenida por el proceso de cuatro láminas tiene una región interlaminar mucho más uniforme en comparación con el obtenido por el proceso de dos láminas. Por otra parte, mientras que para el laminado producido por el proceso de dos láminas, una cantidad significativa de partículas parece haber migrado de la región interlaminar y están incrustados dentro de los haces de fibras (FIGs 4 y 6A), esto no parece ser el caso del laminado producido por el proceso de cuatro láminas (FIGs 5 y 6B), ya que la mayoría de las partículas están confinadas a las regiones interlaminares.

Resultados de los ensayos mecánicos

30 **[0068]** Las propiedades mecánicas de los laminados curados fabricados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 se midieron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos en la Tabla 4. Los resultados de las pruebas se muestran también en la Tabla 4.

TABLA 4

35

Propiedades	Unidades	Método de prueba	Ejemplo 1		Ejemplo 2	
			Act.	Norm.	Act.	Norm.
G2c-Crack 1	J/m2	prEN6034 modificado (*)	971	NA	1776	NA
G2c Promedio de 3 grietas	J/m2		753	NA	1097	NA
CAI-3S 26J	CAI	MPa	308	300	307	300
	CPT	mm	0,184	0,186	0,185	0,186
	Profundidad de abolladura (dentro de 30 min)	mm	0,156	0,156	0,163	0,163
CAI-3S 30.5J	CSAI	MPa	288	280	289	286
	CPT	mm	0,184	0,186	0,187	0,186
	Profundidad de abolladura (dentro de 30 min)	ksi	0,180	0,180	0,183	0,183

50

55

60

(*) Anchura de cupón era de 12,7 mm. Cupones preagrietados en configuración G_{IIc} en lugar de configuración G_{IC} como se especifica en prEN6034.

65 **[0069]** Los datos resumidos en la Tabla 4 muestran claramente un aumento en la tenacidad interlaminar Modo II (G_{IIc}) asociada con el laminado que tiene una región interlaminar más uniforme.

Reivindicaciones

1. Una capa de preimpregnado curable que comprende:
 - 5 una capa de fibras de refuerzo impregnadas de resina que tienen una superficie superior y una superficie inferior;
 - dos láminas de resina aplicadas a la superficie superior y la superficie inferior de dicha capa, respectivamente,
 - 10 en el que dicha capa de fibras de refuerzo impregnadas de resina comprende fibras de refuerzo impregnadas con una primera matriz de resina curable, y dichas láminas de resina comprende una segunda matriz de resina curable,
 - dicha segunda matriz de resina curable comprende al menos una resina termoestable, y una mezcla de dos tipos diferentes de partículas: (i) partículas endurecedoras insolubles, y (ii) partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchablea, y dicha primera matriz de resina curable comprende al menos una resina termoestable, pero no manifiesta dichas partículas de endurecimiento insoluble y dichas partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables, y en el que dichas partículas de endurecimiento insolubles son insolubles en la segunda matriz de resina después del curado de la capa de preimpregnado, y dichas partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables son parcialmente solubles o hinchables en la segunda matriz de resina durante el curado de la capa de preimpregnado, sino que permanecen como partículas discretas después de curación.
2. La capa de preimpregnado curable de la reivindicación 1, en la que la relación de partículas de endurecimiento insolubles (i) a partículas endurecedoras parcialmente solubles o hinchables (ii) en la segunda matriz de resina está comprendida entre 20:80 a 80:20.
3. La capa de preimpregnado curable de la reivindicación 1 o 2, en la que la segunda matriz de resina comprende al menos una resina epoxi, y dichas partículas de endurecimiento son partículas termoplásticas insolubles que son insolubles en la resina epoxi durante el curado de la resina epoxi.
4. La capa de preimpregnado curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la segunda matriz de resina comprende partículas de endurecimiento parcialmente solubles, que son partículas termoplásticas que disminuyen de volumen en más de un 5% tras el curado de la capa de preimpregnado, pero siguen siendo partículas discretas después del curado.
5. La capa de preimpregnado curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la segunda matriz de resina comprende partículas de endurecimiento hinchables, que son partículas termoplásticas que aumentan en volumen en más de un 5% antes de o durante el curado de la capa de preimpregnado.
6. La capa de preimpregnado curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la segunda matriz de resina comprende una combinación de partículas termoplásticas insolubles y partículas termoplásticas hinchables reticuladas, dichas partículas termoplásticas reticuladas que comprenden una de:
 - (a) una red de reticulación creada por reticulación de un polímero termoplástico reticulable que tiene al menos un grupo reactivo con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con el grupo reactivo, y
 - (b) una red de polímero de inter-penetración (IPN) que comprende cadenas de polímero termoplásticas entrelazadas con una red de reticulación separada, siendo dicha IPN creada por reacción de al menos un compuesto que tiene uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo al uno o más grupos reactivos, en presencia de un polímero termoplástico;
- opcionalmente en el que dichas partículas termoplásticas reticuladas forman un gradiente de la superficie con la segunda matriz de resina.
7. La capa de preimpregnado curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que partículas de endurecimiento insolubles y parcialmente solubles o hinchables tienen tamaños de partícula en el rango de 5 mm-70 mm.
8. La capa de preimpregnado curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cada una de las matrices de resina primera y segunda comprenden una pluralidad de resinas epoxi multifuncionales que son comunes a ambas matrices.

9. Una estructura compuesta que comprende una pluralidad de capas de preimpregnado guardadas en una disposición de apilamiento para formar una estructura laminada que tienen partículas endurecedoras en las regiones interlaminares, que se forman entre las capas adyacentes de fibras de refuerzo, en las que cada capa de preimpregnado es de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

5
10
15
20
25

10. Un método para fabricar una capa de preimpregnado curable que comprende:

formando dos láminas de resina interiores de una primera matriz de resina curable;
presionando una lámina de resina interior sobre una superficie superior de una capa de fibras de refuerzo y una resina interna sobre una superficie inferior de la misma capa de fibras de refuerzo para formar una capa de fibra impregnada con resina que tiene una superficie superior y una superficie inferior;
formando dos láminas de resina exterior de una segunda matriz de resina curable;
presionando una lámina de resina exterior sobre la superficie superior de la capa de fibra impregnada de resina y una lámina de resina externa sobre la superficie inferior de la capa de fibra impregnada de resina,
donde dicha segunda matriz de resina curable comprende al menos una resina termoestable, y una mezcla de dos tipos diferentes de partículas de endurecimiento: (i) partículas endurecedoras insolubles, y (ii) partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables, y dicha primera matriz de resina curable comprende al menos una resina termoestable, pero carece de las mismas partículas de endurecimiento insolubles y parcialmente solubles o hinchables, y dichas partículas endurecedoras insolubles son insolubles en la segunda matriz de resina después del curado de la capa de preimpregnado, y dichas partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables son parcialmente solubles o hinchables en la segunda matriz de resina durante el curado de la capa de preimpregnado, sino que permanecen como partículas discretas después del curado .

30
35
40

11. Un método para fabricar una estructura compuesta que comprende:

la formación de una pluralidad de capas de preimpregnado, cada capa de preimpregnado que se forma por el método de la reivindicación 10;
disponiendo las capas de preimpregnado en una disposición de apilamiento para formar una estructura laminada;
y el curado de la estructura laminada,
donde las partículas de endurecimiento insolubles son insolubles en la segunda matriz de resina después del curado, y las partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables son parcialmente solubles o hinchables en la segunda matriz de resina después del curado, pero permanecen como partículas discretas después del curado.

45
50
55
60

12. Un método para fabricar una capa de preimpregnado curable que comprende:

la impregnación de una capa de fibras de refuerzo mediante la aplicación de una primera resina curable en forma de una perla de resina por delante de dos rodillos de consolidación, en el que el contenido de resina se controla mediante la alteración de la distancia entre los rodillos de consolidación para formar una capa de fibras impregnada de resina;
formando dos láminas de resina exterior de una segunda matriz de resina curable;
presionando una lámina de resina exterior sobre la superficie superior de la capa de fibra impregnada de resina y una lámina de resina externa sobre la superficie inferior de la capa de fibra impregnada de resina,
donde dicha segunda matriz de resina curable comprende al menos una resina termoestable, y una mezcla de dos tipos diferentes de partículas de endurecimiento: (i) partículas endurecedoras insolubles, y (ii) partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables, y dicha primera resina curable comprende una o más resinas termoestables, pero carece de las mismas partículas de endurecimiento insolubles y parcialmente solubles o hinchables, y dichas partículas endurecedoras insolubles son insolubles en la segunda matriz de resina después del curado de la capa de preimpregnado, y dichas partículas de endurecimiento parcialmente solubles o hinchables son parcialmente solubles o hinchables en la segunda matriz de resina durante el curado de la capa de preimpregnado, sino que permanecen como partículas discretas después del curado.

65

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el que la segunda matriz de resina comprende al menos una resina epoxi, y dichas partículas de endurecimiento son partículas termoplásticas insolubles que son insolubles en la resina epoxi durante el curado de la resina epoxi.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en el que la segunda matriz de resina comprende partículas de endurecimiento parcialmente solubles, que son partículas termoplásticas que disminuyen de volumen en más de un 5% tras el curado de la capa de preimpregnado, pero que siguen siendo partículas discretas después de curación; o

en el que la segunda matriz de resina comprende partículas de endurecimiento hinchables, que son partículas termoplásticas que aumentan en volumen en más de un 5% antes de o durante el curado de la capa de preimpregnado.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en el que la segunda matriz de resina comprende una combinación de partículas termoplásticas insolubles y hinchable, partículas termoplásticas reticuladas, dichas partículas termoplásticas reticuladas que comprenden uno de:

(a) una red de reticulación creada por reticulación de un polímero termoplástico reticulable que tiene al menos un grupo reactivo con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con el grupo reactivo, y

(b) una red de polímero de inter-penetración (IPN) que comprende cadenas de polímero termoplásticas entrelazadas con una red de reticulación separada, dicha IPN creada por reacción de al menos un compuesto que tiene uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo a uno o más grupos reactivos, en presencia de un polímero termoplástico.

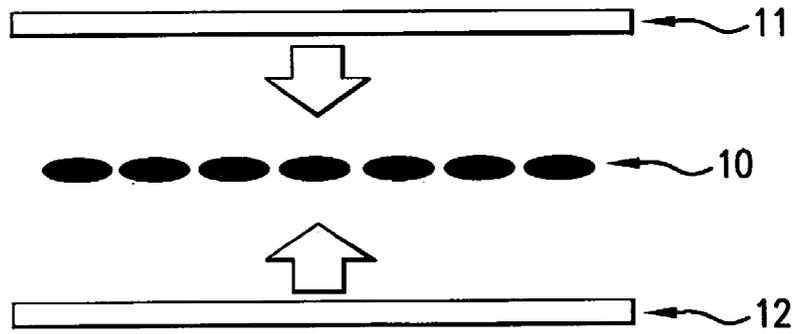


FIG. 1A

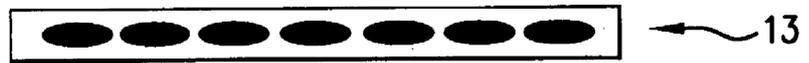


FIG. 1B

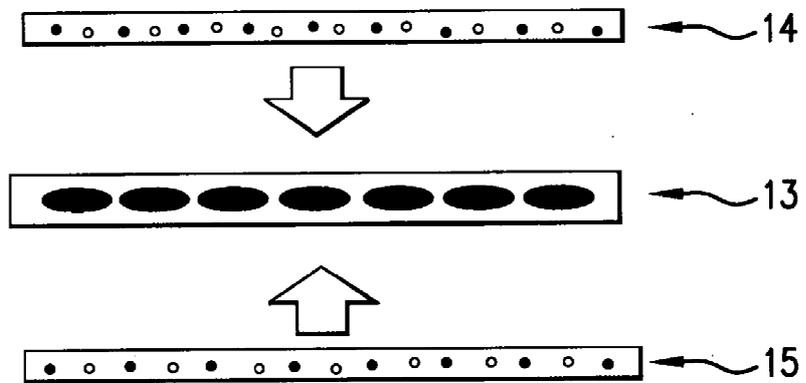


FIG. 1C

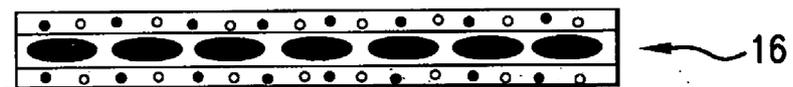


FIG. 1D

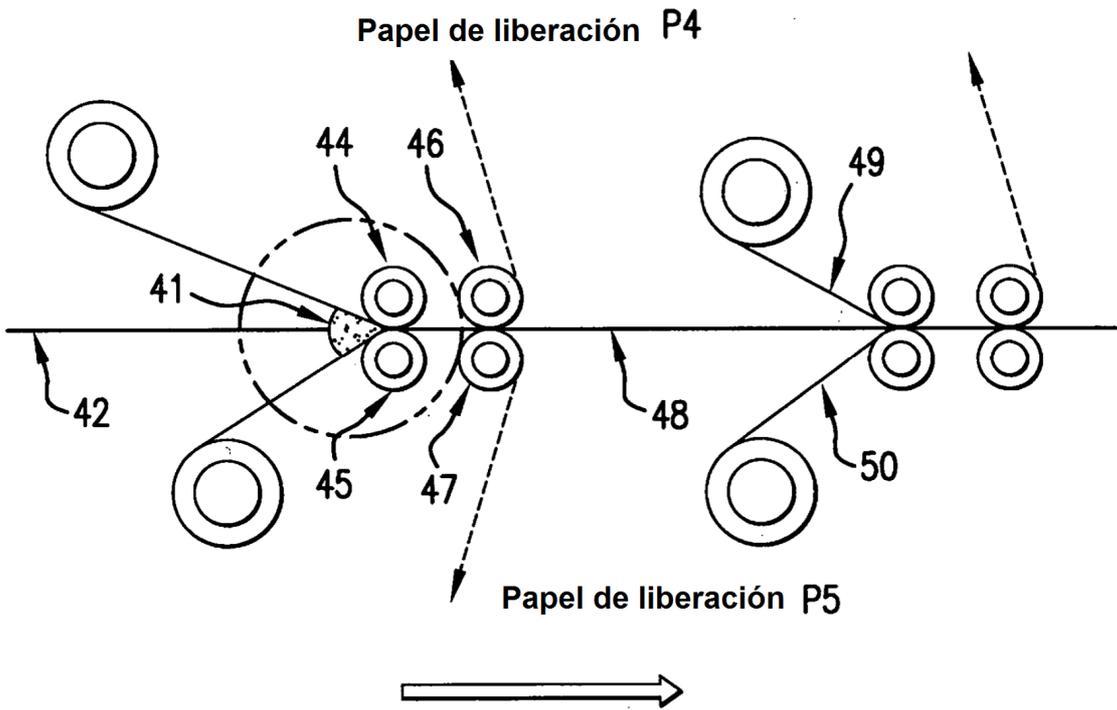


FIG.3A

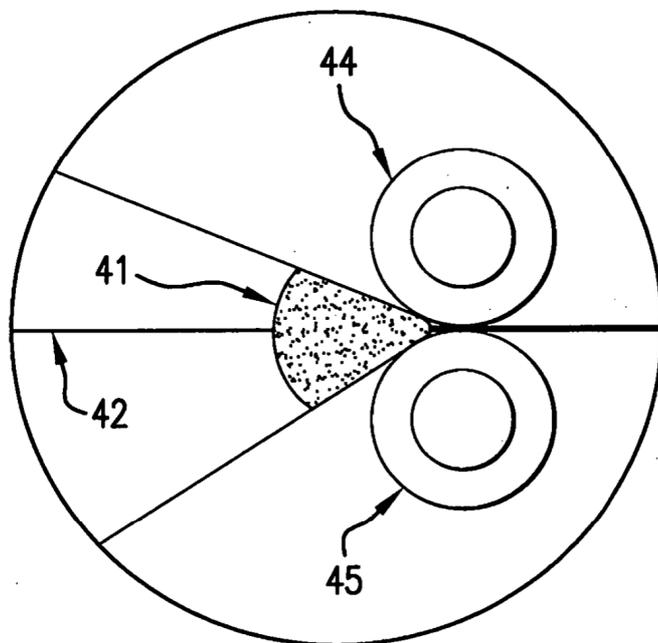
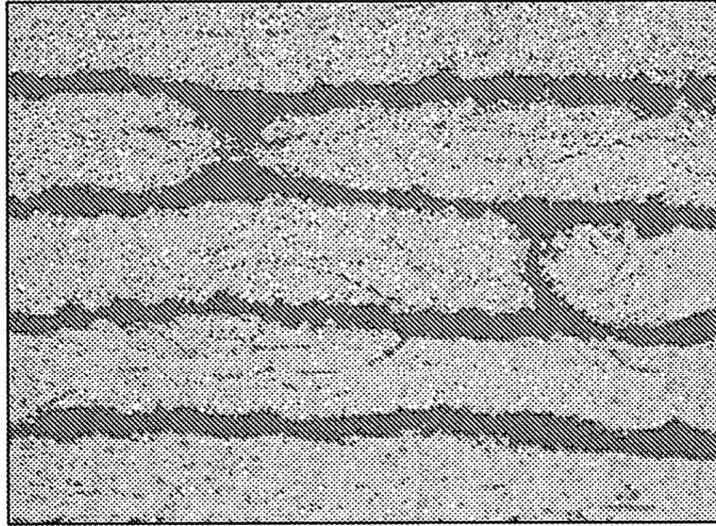
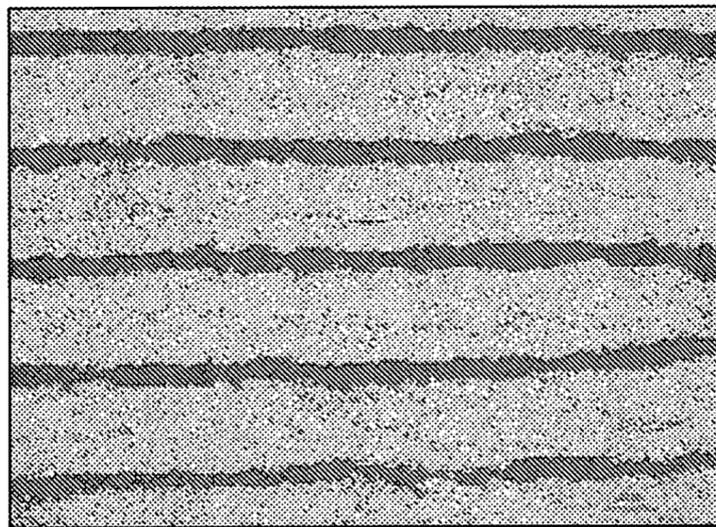


FIG.3B



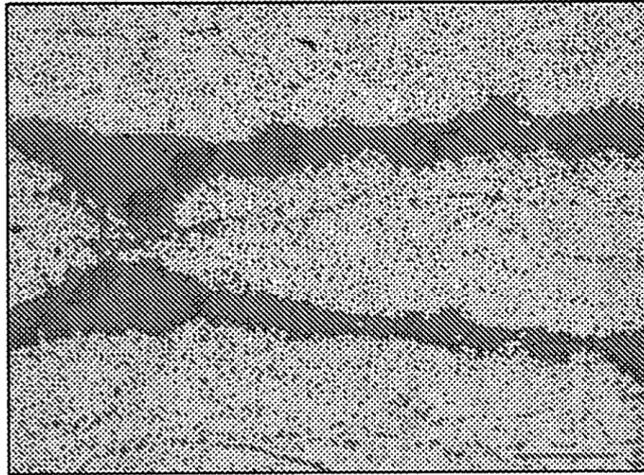
X10 Magnificación

FIG.4



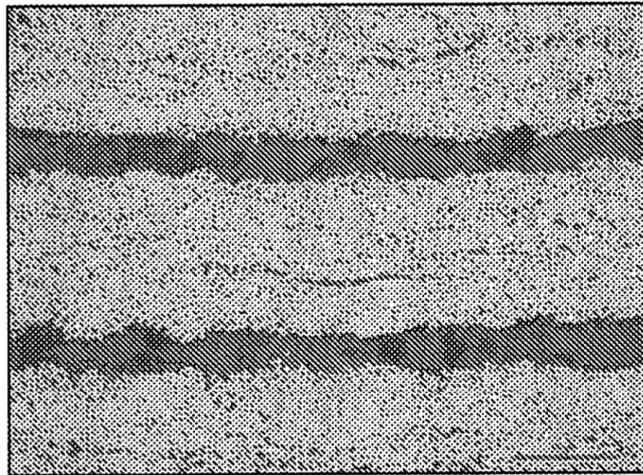
X10 Magnificación

FIG.5



X20 Magnificación

FIG.6A



X20 Magnificación

FIG.6B