

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 059**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2014 PCT/EP2014/052853**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO2014125044**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2014 E 14704171 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2956497**

54 Título: **Formulaciones piroretardantes de resina epoxi y su uso**

30 Prioridad:

13.02.2013 GB 201302545

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

27.06.2017

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road
Duxford, Cambridgeshire CB22 4QD, GB**

72 Inventor/es:

SEQUEIRA, LEELA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 620 059 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

Formulaciones piroretardantes de resina epoxi y su uso

5 La presente invención se refiere a formulaciones de resina epoxi mejoradas, y en particular a formulaciones de resina epoxi que se pueden usar como la matriz curable en la producción de prepregs y resinas epoxi reforzadas con fibra. La invención también se refiere a prepregs que contienen las formulaciones de resina, al prepreg curado, y a laminados que contienen el prepreg curado. Los prepregs son particularmente útiles en la producción de componentes empleados en la industria aeroespacial, y en particular como componentes interiores y como parte del fuselaje del avión, incluyendo helicópteros, en los que también son útiles en la producción de fundas para palas del rotor.

10 Una capa fibrosa impregnada con una resina curable es conocida aquí como un prepreg, y la resina en el prepreg puede estar no curada o puede estar parcialmente curada. Las formulaciones de resina epoxi se usan frecuentemente en la producción de prepregs. La formulación de epoxi contiene típicamente resinas epoxi que se pueden seleccionar de una amplia variedad de materiales que contienen epoxi según el ciclo de curado a emplear y la naturaleza del artículo acabado a producir. Las resinas epoxi pueden ser sólidas, líquidas o semisólidas, y se caracterizan por su funcionalidad y su peso equivalente de epoxi. La funcionalidad de una resina epoxi es el número de sitios epoxi reactivos por molécula que están disponibles para reaccionar y curar para formar la estructura curada. Por ejemplo, una resina epoxi de bisfenol-A tiene una funcionalidad de 2, ciertas glicidil aminas pueden tener una funcionalidad de más de 4. La reactividad de una resina epoxi se indica por su peso equivalente de epoxi (EEW); cuanto menor es el EEW, mayor es la reactividad. El EEW es el peso del material de resina epoxi, en gramos, que contiene 1 gramo/mol de grupos epoxi.

Las formulaciones epoxi también incluyen catalizadores y/o agentes de curado, y éstos también se seleccionan según la naturaleza de la resina epoxi, el producto a producir y el ciclo de curado que se requiera.

25 Los sistemas de resina epoxi se curan generalmente en un molde en el que varias capas de prepregs que contienen el refuerzo fibroso, tal como fibra de carbono, fibra de vidrio, kevlar y/o fibra de aramida, se superponen entremezclándose quizás con capas de hojas metálicas. Los sistemas se curan entonces en el molde mediante calentamiento.

30 Los sistemas de resina epoxi curados pueden ser frágiles, y es muy conocido el hecho de incluir modificadores del impacto en los sistemas de resina epoxi a fin de reducir su fragilidad. Los modificadores del impacto típicos que se han propuesto son materiales termoplásticos tales como poliamidas, incluyendo nylon 6 y nylon 66, o poliéteres, polivinilformal y polisulfonas.

35 Las propiedades requeridas de un prepreg son que, cuando se cure, tenga la Tg requerida, y también tenga las propiedades mecánicas requeridas según el uso que se le va a dar. En ciertas aplicaciones, es importante que la Tg se retenga en condiciones mojadas o húmedas. Adicionalmente, cuando se usa en la producción de estructuras laminadas, se debe adherir a las capas adyacentes en el laminado, y, para este uso, se prefiere que el prepreg sea pegajoso al tacto, siendo proporcionada la pegajosidad por la formulación de resina.

40 Los componentes de los aviones deben ser fuertes, de peso ligero, y deben tener propiedades piroretardantes particulares, y recientemente se han usado materiales compuestos reforzados con fibra, particularmente sistemas de resina epoxi rellenos de fibra, en la producción de componentes de aviones, incluyendo componentes usados en la fabricación de fuselajes de aviones, incluyendo helicópteros. Sin embargo, existe aún la necesidad de proporcionar un prepreg que emplee formulaciones de resina epoxi curables como la matriz que se puedan curar a temperaturas relativamente bajas para proporcionar materiales que tengan el intervalo de propiedades requeridas para uso en aviones, particularmente para componentes internos y para el fuselaje del avión. Una propiedad importante de tales materiales es la capacidad piroretardante del prepreg curado, y por lo tanto la formulación de resina empleada como la matriz en el prepreg debería de cumplir con las Federal Aviation Regulations (FAR) sobre inflamabilidad, como se expone en la normativa FAR 25853 am 32 a y b.

Las estructuras del avión primarias son las estructuras que soportan cargas que comprenden el armazón o están unidas al armazón y soportan las cargas del vuelo. Como resultado, los materiales compuestos que se usan en estas estructuras deben de satisfacer los requisitos de propiedades mecánicas más rigurosos.

50 Para lograr las propiedades mecánicas necesarias, los materiales compuestos para uso en estructuras de aviones primarias deben de comprender resinas de grado aeroespacial. Éstas son resinas que comprenden una cantidad significativa de resinas epoxi polifuncionales, preferiblemente resinas epoxi tetrafuncionales. Una matriz aeroespacial adecuada para uso en estructuras de aviones tendrá una entalpía ΔH de no menos de 500 J/g y una Tg no menor que 100°C cuando se cura a 120°C. Los tejidos de refuerzos de fibra preimpregnados con resinas (prepregs) que contienen una matriz aeroespacial muestran una resistencia a la compresión de alrededor de 500 MPa cuando se curan a 120°C. Preferiblemente, también exhiben buena pegajosidad a temperatura ambiente y un pelado en tambor en elevación, y cuando se curan sin un autoclave, tienen baja porosidad.

Otras propiedades importantes de la formulación de resina y del prepreg curado son el almacenamiento en frío, vida

útil de almacenamiento, y retención de propiedades físicas y mecánicas en condiciones húmedas. El material compuesto a base de prepreg curado debe tener las propiedades deseadas de pelado en tambor (autoadhesión) para asegurar una unión fuerte a materiales centrales, tales como el núcleo de panal.

5 La pegajosidad también puede ser requerida si el prepreg que emplea la formulación de resina como matriz se ha de unir a otros materiales tales como a otros prepregs o a materiales de panal. La pegajosidad (prepreg que se adhiere a una capa adyacente de prepreg) se evalúa generalmente usando el estándar IGC 04.26.220. En este ensayo, las láminas de prepreg se ensayan para observar si se pegarían a ellas mismas, si el prepreg se puede retirar tras el almacenamiento sin que el prepreg se deteriore, y si el prepreg montado sobre una superficie de PTFE vertical puede mantenerse en esta posición durante cierto período de tiempo. En todos los casos, los ensayos se deben de pasar satisfactoriamente para que el prepreg tenga una adhesividad ventajosa, y propiedades de autoadhesividad.

10 El almacenamiento en frío se indica mediante la retención del esfuerzo de cizalla interlaminar a -18°C según DIN EN2563 de hasta 12 meses junto con una retención de la temperatura de transición vítrea según se mide de acuerdo con DIN EN6041. La formulación de resina debe tener adicionalmente una vida útil de almacenamiento para permitir el almacenamiento antes del uso. Típicamente, la resina debería retener sus propiedades durante al menos 15 días cuando se almacena a alrededor de 20°C a una humedad relativa de 65%. El producto curado también debería retener sus características físicas y mecánicas cuando se expone a condiciones húmedas según DIN EN 2563, y también debe tener una tolerancia al daño y resistencias a la compresión aceptables tanto en condiciones húmedas como secas, según se detalla mediante DIN EN 2850.

20 Además de estos requisitos de propiedades físicas para la resina y los prepregs que contienen la formulación de resina, es importante que la formulación de resina satisfaga ciertos requisitos de procesamiento. Por ejemplo, no debería tener una exotermia demasiado grande durante el curado, según se indica mediante medidas de DSC según DIN EN 6045; típicamente, la exotermia no debería ser mayor que 450 Julios por gramo de la resina. La formulación de resina es curable preferiblemente a una temperatura entre 120°C y 140°C , preferiblemente entre 120°C y 130°C en 2 horas en un autoclave, en un molde cerrado o en un horno. Estas propiedades se pueden lograr mediante la selección de la funcionalidad y del EEW de la formulación, junto con la selección del sistema de curación. Si es posible, los fabricantes de aviones prefieren curar a temperaturas más bajas, por ejemplo a 120°C o 130°C , debido a que reduce los costes energéticos.

30 Las resinas epoxi piroretardantes y los prepregs en los que la matriz de resina es una resina epoxi piroretardante son conocidos, por ejemplo, de los documentos US2012/0164373, US2008/0315164 y WO 2008/136096. Muchas de las referencias están relacionadas con prepregs para uso en aplicaciones eléctricas tales como circuitos impresos e instalaciones eléctricas. El documento US2008/0315164 describe prepregs que muestran excelentes propiedades piroretardantes y también mantienen propiedades mecánicas deseadas para aplicaciones en artículos tales como interiores de vehículos, techos, particiones, paredes, etc. Se muestra que los materiales satisfacen el requisito de inflamabilidad VO en el ensayo de inflamabilidad UI94. Sin embargo, el documento US 2008/0315164A no está relacionado con la provisión de materiales que satisfagan los requisitos rigurosos para uso en aplicaciones de aviones.

40 El documento GB2472423 describe materiales compuestos piroretardantes. En el ejemplo se describe un prepreg con un agente de curado de dicianamida y un acelerador de urona en combinación con un catalizador de imidazol. Este documento no describe ninguna propiedad mecánica de la resina, o sus propiedades de curado. Este documento tampoco describe formulaciones reales, y ninguna de las propiedades de comportamiento están avaladas por datos de formulaciones reales.

La presente invención intenta resolver uno cualquiera de los problemas mencionados anteriormente, y/o proporcionar mejoras en general.

45 Según la invención, se proporciona una formulación, un prepreg, una estructura, un uso y un componente como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones que se acompañan.

50 La invención proporciona un sistema de resina epoxi que se puede usar como una matriz en prepregs que se pueden curar para satisfacer las propiedades requeridas para componentes de aviones, tales como fuselaje, fundas para palas del rotor en helicópteros, y paneles internos y externos, mientras que también son piroretardantes y curables a una temperatura baja. La presente invención también es adecuada para uso en estructuras primarias de aviones. La presente invención logra esto usando un sistema de curado que comprende una dihidrazida y una urona. En una realización de la presente invención, el sistema de curado se usa en combinación con una resina de EEW de 100 a 250.

55 El curado a baja temperatura reduce la Tg de la matriz final; de este modo, para un sistema de curado a baja temperatura, es particularmente un desafío satisfacer las propiedades mecánicas requeridas para uso en estructuras primarias de aviones. La adición de piroretardantes y agentes de endurecimiento a una matriz es bien conocido por tener un efecto dañino sobre las propiedades mecánicas tales como la compresión y la resistencia a la tracción. De este modo, no sería de esperar que se lograra el balance de propiedades mecánicas de la presente invención cuando una matriz que comprende agentes de endurecimiento y piroretardantes se cura a una temperatura baja.

Sorprendentemente, la presente invención muestra propiedades autoadhesivas excelentes, pegajosidad, y un comportamiento fuera del autoclave.

La presente invención proporciona una formulación de resina epoxi adecuada para tales aplicaciones, un prepreg que contiene la formulación como la matriz, el prepreg curado y laminados que contienen el prepreg curado, y componentes de aviones a base de tales prepregs curados y/o laminados. En una primera realización, la invención proporciona por lo tanto el uso de una formulación que comprende:

- a) una resina epoxi polifuncional, preferiblemente que comprende al menos una resina epoxi tetrafuncional
- b) una resina fenoxi
- c) un agente de endurecimiento o un modificador, preferiblemente un agente de endurecimiento o un modificador de tipo caucho
- d) un pirorretardante
- e) un sistema de curado.

El sistema de curado puede comprender un agente de curado de hidrazida. Preferiblemente, el sistema de curado comprende un agente de curado de hidrazida en combinación con un acelerador a base de urea. Más preferiblemente, el sistema de curado está libre de un agente de curado de amina, preferiblemente un agente de curado de amina multifuncional. El sistema de curado está libre de un agente de curado de cianodiamida, tal como dicianodiamida. El sistema de curado también puede estar libre de un agente de curado de imidazol.

Hemos descubierto que un sistema de curado que comprende un agente de curado de hidrazida y un acelerador a base de urea, en ausencia de un agente de curado de amina y/o un agente de curado de imidazol, da como resultado una formulación de matriz que tiene propiedades de viscosidad ventajosas durante el curado a lo largo del intervalo de temperaturas de 60 a 140°C, preferiblemente de 70 a 140°C.

Preferiblemente, la composición se usa como una matriz en combinación con un material de refuerzo fibroso, con lo cual la matriz impregna previamente el material de refuerzo fibroso para formar un prepreg que se puede usar en la producción de componentes de aviones, en particular componentes de helicópteros.

Se prefiere que la formulación esté libre de disolvente. Como alternativa, la composición puede contener un disolvente tal como metiletilcetona (MEK).

Adicionalmente, la invención proporciona una formulación (basado en el peso de la formulación) que comprende:

- a. de 10 a 60% en peso de una resina epoxi polifuncional
- b. de 3 a 20% en peso de una resina fenoxi
- c. de 5-50% en peso de un agente de endurecimiento o un modificador
- d. de 3-20% en peso de un pirorretardante
- e. de 1-15% en peso de un sistema de curado, con lo que la formulación está libre de un agente de curado de cianodiamida, y

en la que el pirorretardante puede ser una mezcla de una sustancia pirorretardante y una resina, y en la que el agente de endurecimiento puede ser una mezcla de un agente de endurecimiento y una resina.

Preferiblemente, la mezcla comprende de 30 a 70% en peso de pirorretardante. Los ejemplos incluyen Exolit RP6500. Preferiblemente, la mezcla comprende de 20 a 50% en peso de agente de endurecimiento. Los ejemplos incluyen MK153 de Kaneka.

Preferiblemente, la invención proporciona una formulación (basado en el peso de la formulación) que comprende:

- a. de 25 a 60% en peso de una resina epoxi polifuncional
- b. de 4 a 18% en peso de una resina fenoxi
- c. de 10 a 40% en peso de un agente de endurecimiento o un modificador
- d. de 3 a 15% en peso de un pirorretardante
- e. de 5 a 15% en peso de un sistema de curado.

Más preferiblemente, la invención proporciona una formulación (basado en el peso de la formulación) que

comprende:

- a. de 35 a 60% en peso de una resina epoxi polifuncional
- b. de 5 a 15% en peso de una resina fenoxi
- c. de 15 a 30% en peso de un agente de endurecimiento o un modificador
- 5 d. de 3 a 10% en peso de un pirorretardante
- e. de 7 a 15% en peso de un sistema de curado.

Más preferiblemente, la invención proporciona una formulación (basado en el peso de la formulación) que comprende:

- a. de 45 a 55% en peso de una resina epoxi polifuncional
- 10 b. de 5 a 8% en peso de una resina fenoxi
- c. de 15 a 25% en peso de un agente de endurecimiento o un modificador
- d. de 3 a 8% en peso de un pirorretardante
- e. de 10 a 15% en peso de un sistema de curado.

Más preferiblemente, la invención proporciona una formulación (basado en el peso de la formulación) que comprende:

- a. de 50 a 60% en peso de una resina epoxi polifuncional
- b. de 7 a 12% en peso de una resina fenoxi
- c. de 20 a 30% en peso de un agente de endurecimiento o un modificador
- d. de 4 a 10% en peso de un pirorretardante
- 20 e. de 12 a 15% en peso de un sistema de curado.

Lo más preferible, la invención proporciona una formulación (basado en el peso de la formulación) que comprende:

- a. de 50 a 55% en peso de una resina epoxi polifuncional
- b. de 7 a 8% en peso de una resina fenoxi
- c. de 20 a 25% en peso de un agente de endurecimiento o un modificador
- 25 d. de 4 a 6% en peso de un pirorretardante
- e. de 12 a 14% en peso de un sistema de curado

y/o combinaciones de los intervalos expresados en las formulaciones anteriores.

Se prefiere que cualquiera de las formulaciones descritas aquí estén libres de un disolvente.

La invención proporciona además el uso de tal formulación de resina como una matriz en un prepreg.

30 Se ha demostrado que la combinación de la presencia del pirorretardante y de la ausencia de un disolvente en esta formulación proporciona un sistema de resina que se puede usar en prepregs para producir componentes que satisfagan las normativas pirorretardantes FAR 25853.

35 También hemos encontrado que tal combinación deseable de propiedades se puede potenciar adicionalmente empleando un aducto epoxi de caucho en las formulaciones de la invención. El aducto epoxi de caucho es compatible con las resinas epoxi, ya que la formulación se cura para proporcionar la resistencia y Tg requeridas, y el componente termoplástico contribuye a proporcionar el alargamiento requerido.

Se prefiere que las formulaciones de esta invención sean líquidas a temperatura ambiente.

40 Las formulaciones de la presente invención son útiles en la formación de prepregs. Los prepregs también son realizaciones de esta invención. Los prepregs de esta invención pueden contener fibra de vidrio, fibra de carbono y/o fibra de aramida, que puede estar tejida, no tejida, puede ser unidireccional o multidireccional. En una realización preferida de esta invención, los prepregs se depositan con otras capas de materiales que pueden ser otros

materiales compuestos (por ejemplo, otros prepregs según la invención, u otros prepregs), para producir un apilamiento de prepregs que se puede curar para producir un laminado reforzado con fibra. Los prepregs también se pueden unir a otras estructuras estratificadas, tales como estructuras de panal y hojas metálicas.

5 El prepeg se produce típicamente como un rollo de prepeg, y, en vista de la naturaleza pegajosa preferida de tales materiales, generalmente se proporciona una lámina de respaldo para permitir que el rollo se abra en el punto de uso. De este modo, preferiblemente, el prepeg según la invención comprende una lámina de respaldo sobre una cara externa.

Resina epoxi

10 La resina epoxi usada en esta invención es polifuncional, que tiene una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente una funcionalidad de 3 o 4. Preferiblemente, tiene una reactividad elevada como se indica mediante un EEW en el intervalo de 100 a 1500, preferiblemente de 100 a 350, más preferiblemente de 100 a 300, lo más preferible un EEW en el intervalo de 100 a 250, y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

15 Las resinas epoxi difuncionales adecuadas, a título de ejemplo, incluyen las basadas en éter diglicídilico de bisfenol F, éter diglicídilico de bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxi de fenol y de cresol, éteres glicídilicos de aductos de fenol-aldehído, éteres glicídilicos de dioles alifáticos, éter diglicídilico, éter diglicídilico de dietilenglicol, resinas epoxi aromáticas, éteres poliglicídilicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, éteres glicídilicos, resinas epoxi fluoradas, ésteres glicídilicos, o cualquier combinación de los mismos.

20 Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a título de ejemplo, pueden incluir las basadas en novolacas epoxi de fenol y de cresol, éteres glicídilicos de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, éteres triglicídilicos alifáticos, éteres triglicídilicos dialifáticos, aminas poliglicídilicas alifáticas, glicidil imidinas y aminas heterocíclicas, éteres glicídilicos, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de los mismos. Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas están disponibles de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con los nombres comerciales MY0500 y MY0510 (triglicidil para-aminofenol) y MY0600 y MY0610 (triglicidil meta-aminofenol). El triglicidil meta-aminofenol también está disponible de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con el nombre ELM-120.

25 Las resinas tetrafuncionales son las resinas preferidas para uso como la resina multifuncional para la formulación de esta invención, y las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical Company con el nombre Tetrad-X, y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals), y N,N,N',N'-tetraglicidilmetilendianilina (por ejemplo, MY0720 y MY0721 de Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN438 (de Dow Chemicals, Midland, MI), DEN439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials), Araldite ECN 1299 y Araldite MY9512 (de Huntsman Advanced Materials).

30 La formulación de esta invención también puede incluir otras resinas epoxídicas tales como resinas de novolaca, resina de bisfenol A encaperuzada con extremo fenólico. Las resinas adecuadas, a título de ejemplo, incluyen las basadas en: éter diglicídilico de bisfenol F, éter diglicídilico de bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxi de fenol y de cresol, éteres glicídilicos de aductos de fenol-aldehído, éteres glicídilicos de dioles alifáticos, éter diglicídilico, éter diglicídilico de dietilenglicol, resinas epoxi aromáticas, éteres poliglicídilicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, éteres glicídilicos, resinas epoxi fluoradas, ésteres glicídilicos, o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo de una resina adecuada es Araldite EP820.

Pirorretardantes

35 En las formulaciones de esta invención se puede usar cualquier pirorretardante adecuado. Los pirorretardantes útiles incluyen polímeros halogenados, otros materiales halogenados, materiales (por ejemplo polímeros) que incluyen fósforo, bromo, cloro, óxido, y combinaciones de los mismos. Los pirorretardantes ejemplares incluyen, sin limitación, fosfato de cloroalquilo, metilfosfonato de dimetilo, compuestos de bromo-fósforo, polifosfato de amonio, poliéter de bromuro de neopentilo, poliéter bromado, óxido de antimonio, óxido de dihidro-oxa-fosfa-fenantreno, metaborato de calcio, parafina clorada, tolueno bromado, hexabromobenceno, trióxido de antimonio, grafito (por ejemplo, grafito expandible), combinaciones de los mismos, o similares. Otros pirorretardantes que se pueden usar incluyen fosfato de tricresilo y trihidrato de aluminio. Se prefiere que para el uso en la fabricación de componentes de aviones, el pirorretardante esté libre de halógeno.

40 Los ejemplos de pirorretardantes que contienen fósforo que se pueden usar incluyen compuestos organofosforados de fósforo rojo, fosfatos de amonio, particularmente polifosfatos tales como Exolit AP462 obtenible de Clariant, fosfatos o pirofosfatos y fosfinatos de melamina. El pirorretardante de óxido, hidróxido o hidrato metálico puede ser cualquier pirorretardante conocido que contenga metal. Los materiales preferidos incluyen trihidrato de aluminio e hidróxido de magnesio.

55 El grafito expandible por calor es conocido como pirorretardante, por ejemplo, desde las patentes de los Estados Unidos de América 3574644 y 5650448, que describen su uso en espumas poliméricas para asientos de aviones.

El grafito usado es preferiblemente grafito expandible por calor (HEG), y puede ser cualquiera de los bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en Titelman, G.I., Gelman, V. N., Isaev, Yu. V y Novikov, Yu. N., en Material Science Forum, Vols. 91-93, 213-218, (1992) y en la patente US 6.017.987. El grafito expandible por calor se descompone térmicamente bajo fuego en un residuo carbonizado de grafito expandido, que proporciona una barrera térmicamente aislante, que resiste la oxidación posterior.

El pirorretardante puede estar presente en una cantidad de 5 a 20% en peso de la formulación. El pirorretardante es preferiblemente una mezcla de una partícula pirorretardante en una resina epoxi. Preferiblemente, la mezcla incluye alrededor de 1:5 a 5:1 partes de epoxi a pirorretardante, y más preferiblemente de 1:3 a 3:1 partes de epoxi a retardante. Más típicamente, la mezcla de pirorretardante incluye al menos alrededor de 30%, más típicamente al menos alrededor de 40%, e incluso más típicamente al menos alrededor de 50% de pirorretardante, y también incluye típicamente no más de alrededor de 70%, incluso más típicamente no más de alrededor de 60%, y todavía más típicamente no más de alrededor de 55% de pirorretardante, aunque son posibles porcentajes mayores o menores.

Preferiblemente, el % en peso de la partícula de pirorretardante está presente en la formulación de la invención en una cantidad de 1 a 15%, o más preferiblemente de 2 a 10%, o más preferiblemente aún de 2 a 4%, y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

Resina fenoxi

Las resinas fenoxi se usan en las formulaciones de la presente invención como modificadores, agentes de endurecimiento o endurecedores. Una resina fenoxi es un polihidroxiéter, con enlaces de éter a lo largo de la cadena principal polimérica y grupos hidroxilo colgantes. Una resina fenoxi útil es el producto de reacción de una resina epoxi difuncional a base de fenol y un fenol difuncional (por ejemplo, el producto de reacción de un epoxi de bisfenol A con bisfenol A). También se puede sintetizar un material similar directamente a partir de un bisfenol (por ejemplo bisfenol A) y epiclorohidrina. El grupo epoxi terminal se puede abrir en el anillo para generar un grupo glicol alfa terminal. Las resinas fenoxi tienen típicamente pesos moleculares medios ponderales de al menos alrededor de 5.000, más típicamente al menos alrededor de 25.000, y todavía más típicamente al menos alrededor de 50.000, pero menos de alrededor de 100.000, más típicamente menos de alrededor de 75.000, y todavía más típicamente menos de alrededor de 60.000. Los ejemplos de resinas fenoxi útiles incluyen la resina fenoxi PAPHEN PKHH y PKHJ de Inchem Corp. y las resinas fenoxi disponibles de Kukdo tales como Phenoxi YP50.

Las resinas fenoxi comprenden preferiblemente entre 3% y 20% en peso de la formulación de esta invención, e incluso más preferiblemente entre 4% y 10%, más preferiblemente entre 5% y 10%.

Agente de curado

Los agentes de curado ayudan a curar la formulación de la presente invención al reticular los grupos de resina epoxi y otros ingredientes en la formulación. La cantidad de agentes de curado y/o los aceleradores de agente de curado presente en la formulación oscila de alrededor de 1% en peso a alrededor de 15% en peso, y más típicamente de alrededor de 2 a alrededor de 12% en peso. Los materiales de agente de curado se pueden seleccionar de aminas alifáticas o aromáticas, o sus aductos respectivos, amidoaminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas, anhídridos, poliésteres policarboxílicos, isocianatos, resinas a base de fenol (por ejemplo, resinas de novolaca de fenol o de cresol, copolímeros tales como aquellos de fenol terpeno, polivinilfenol, o copolímeros de bisfenol-A-formaldehído, bishidroxifenilalcanos, o similares), dihidrazidas, sulfonamidas, sulfonas tales como diamino difenil sulfona, anhídridos, mercaptanos, imidazoles, ureas, aminas terciarias, complejos con BF₃, o mezclas de los mismos. Los agentes de curado particularmente preferidos incluyen hidrazidas, particularmente polihidrazidas. La hidrazida puede comprender una monohidrazida, dihidrazida, trihidrazida o tetrahidrazida. Se prefieren las dihidrazidas y trihidrazidas, particularmente dihidrazidas.

Las hidrazidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hidrazida del ácido 2,4-dihidroxibenzoico, dihidrazida oxalílica, hidrazida 4-aminobenzoica, dihidrazida isoftálica, dihidrazida de ácido sebástico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido icosanodioico, dihidrazida succínica, hidrazida 3-fluorobenzoica, dihidrazida de valina, hidrazida de ácido toluenosulfónico y 2-furoica.

Preferiblemente, la hidrazida se selecciona de la lista que consiste en dihidrazida de ácido sebástico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido icosanodioico, dihidrazida succínica, hidrazida 3-fluorobenzoica, dihidrazida de valina, hidrazida de ácido toluenosulfónico y 2-furoica.

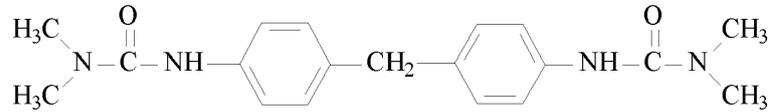
En el sistema de endurecimiento o de curado, también se puede proporcionar un acelerador para los agentes de curado (por ejemplo, una urea modificada o no modificada, tal como metilen difenil bis urea, comercialmente disponible como uronas, un imidazol, una amina bloqueada, o una combinación de los mismos). A menudo, los aceleradores también se denominan como agentes endurecedores o de curado, aunque potencian el comportamiento de un agente endurecedor o de curado. Por ejemplo, los aceleradores a base de urea tales como uronas también se denominan como agentes de curado.

En particular, se prefieren aceleradores a base de urea. El acelerador de urea puede comprender un agente de

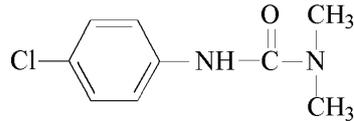
curado de bis urea, tal como 2,4 tolueno bis dimetil urea o 2,6 tolueno bis dimetil urea, 4,4'-metilen bis (fenil dimetil urea) y/o combinaciones de los agentes de curado mencionados anteriormente. Los aceleradores a base de urea también se pueden denominar como "uronas".

Otros aceleradores a base de urea adecuados pueden comprender:

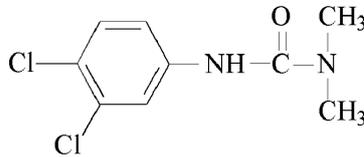
5



4,4-metilen difenilen bis(N,N-dimetil urea)

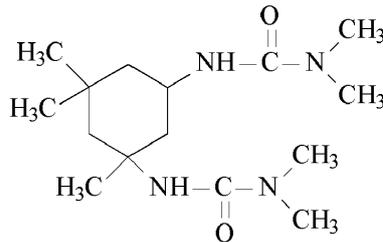


1,1-dimetil, 3-(4-clorofenil)urea

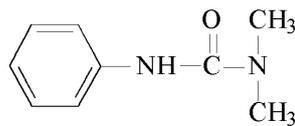


10

1,1-dimetil, 3-(3,4-diclorofenil)urea

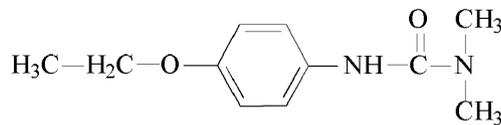


Isoforona bisdimetil urea

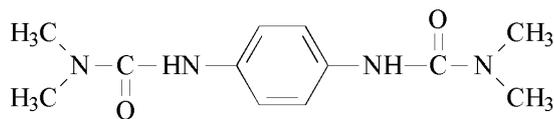


1,1-dimetil, 3-fenil urea

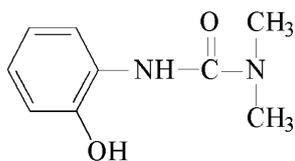
15



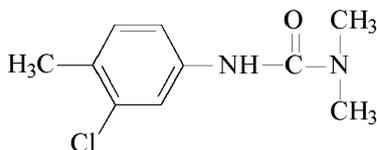
1,1-dimetil, 3-(4-etoxifenil)urea



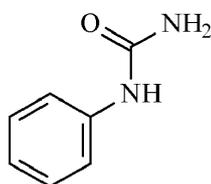
1,1-(4-fenilen)-bis(3,3-dimetil)urea



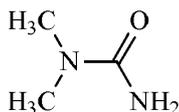
1,1-dimetil, 3-(2-hidroxifenil)urea



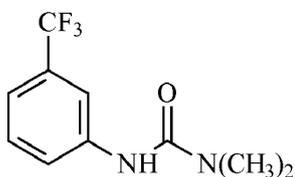
1,1-dimetil,3-(3-cloro-4-metilfenil)urea



N-fenilurea



N,N-Dimetilurea



Fluometurón

5

10

Los materiales preferidos a base de urea son el intervalo de materiales disponible bajo el nombre comercial DYHARD®, la marca de Alzchem, derivados de urea, que incluye bis ureas tales como UR505, UR500 y Omnicure U52M.

15

La formulación puede contener otros aditivos tales como flexibilizantes, modificadores del impacto, polímeros o copolímeros, cargas, y otros aditivos que promueven el alargamiento.

Una vez preparado, el prepeg se puede enrollar, de manera que se puede almacenar durante un período de tiempo. Entonces se puede desenrollar y cortar según se desee, y opcionalmente se puede depositar con otros preregs para formar un apilamiento de preregs en un molde o en una bolsa a vacío que se coloca subsiguientemente en un molde y se cura.

20

Una propiedad deseable para las formulaciones epoxi de esta invención es que, al curarlas, tengan un alargamiento en la rotura elevado, de manera que se retrasa la fractura cuando se produce la deformación. Además, los materiales con deformación elevada al fallo son a menudo, pero no siempre, más resistentes al impacto.

25

El alargamiento del prepeg curado y de laminados que lo contienen indica su capacidad para deformarse bajo esfuerzo; cuanto mayor es el alargamiento, mayor es la capacidad para deformarse sin fracturarse. Un ejemplo del beneficio de un alargamiento elevado es cuando el sustrato o sustratos sobre los que se emplea la formulación sufren deformación plástica. Un nivel elevado de alargamiento se hace particularmente importante a medida que aumenta el grosor del material utilizado.

30

En una realización preferida, el sistema de curado comprende una dihidrazida. Un agente de curado particularmente preferido es dihidrazida adípica. En una realización preferida, la dihidrazida está presente en combinación con un acelerador de curado a base de urea, tal como una urona, en el sistema de curado. Se ha encontrado que este

sistema de curado da como resultado una matriz que tiene una Tg en húmedo mejorada. La matriz también presenta autoadhesión y comportamiento fuera del autoclave mejorados.

El sistema de curado está libre de cualquier agente de curado de cianodiamida, tal como dicianodiamida (DICY).

5 En una realización, el sistema de endurecimiento o sistema de curado está libre de cualquier agente de curado de amina latente. En una realización preferida, el sistema de curado está libre de cualquier agente de curado de amina multifuncional, más preferiblemente el sistema de curado está libre de cualquier amina a base de ciano.

Agente de endurecimiento

10 La composición de la invención comprende un modificador. El modificador puede endurecer la composición de resina, y por lo tanto se puede considerar un agente de endurecimiento. El agente de endurecimiento se premezcla preferiblemente con una resina epoxi. El agente de endurecimiento también puede formar un aducto con la resina epoxi.

15 El agente de endurecimiento puede estar en forma de un elastómero de núcleo-corteza. El elastómero de núcleo-corteza usado en la formulación de esta invención es producto una mezcla de una partícula de elastómero de núcleo-corteza en una resina epoxi. Estos materiales incluyen generalmente alrededor de 1:5 a 5:1 partes de epoxi a elastómero, y más preferiblemente alrededor de 1:3 a 3:1 partes de epoxi a elastómero. Más típicamente, el elastómero de núcleo-corteza incluye al menos alrededor de 5%, más típicamente al menos alrededor de 12%, e incluso más típicamente al menos alrededor de 18% de elastómero, y también típicamente incluye no más de alrededor de 50%, incluso más típicamente no más de alrededor de 40%, y todavía más típicamente no más de alrededor de 35% de elastómero, aunque son posibles porcentajes mayores o menores. Preferiblemente, el % en peso de la partícula de núcleo-corteza sola está presente en una cantidad de 5 a 40%, o más preferiblemente de 10 a 30%, o todavía más preferiblemente de 15 a 20%, y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

20

25 El elastómero se puede funcionalizar en la cadena principal o en la cadena lateral. Los grupos funcionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, -COOH, -NH₂, -NH-, -OH, -SH, -CONH₂, -CONH-, -NHCONH-, -NCO, -NCS, y grupo oxirano o glicidilo, etc. El elastómero puede ser opcionalmente vulcanizable o post-reticulable. Los elastómeros ejemplares incluyen, sin limitación, caucho natural, caucho de estireno-butadieno, poliisopreno, poliisobutileno, polibutadieno, copolímero de isopreno-butadieno, neopreno, caucho de nitrilo, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, caucho de butilo, elastómero de polisulfuro, elastómero acrílico, elastómeros de acrilonitrilo, caucho de silicona, polisiloxanos, caucho de poliéster, elastómero de condensación enlazado a diisocianato, EPDM (cauchos de etileno-propileno-dieno) y (ABA) de copolímeros de bloques de estireno y butadieno o isopreno, y tipo (AB)_n de copolímeros de bloques de múltiples segmentos de poliuretano o poliéster, y similares. En el caso de que se use como el elastómero funcionalizado butadieno-acrilonitrilo terminado con carboxilo (CTNB), el contenido de nitrilo preferible es de 5-35% en peso basado en la composición de resina, más preferiblemente de 20-33% en peso basado en la composición de resina.

30

35

Preferiblemente, el elastómero de núcleo-corteza es un caucho de núcleo-corteza.

Los elastómeros de núcleo-corteza se venden frecuentemente en mezcla con una resina epoxi, y estos productos son útiles en la presente invención. Un material adecuado es el intervalo de productos MX disponible de Kaneka, tales como MX153 y MX416.

40 En otra realización, la composición de elastómero de núcleo-corteza/resina epoxi puede estar en forma de un aducto de elastómero/epoxi. Un ejemplo de un epoxi funcionalizado con epóxido/elastómero de núcleo-corteza preferido que se vende en mezcla con una resina epoxi es el producto con el nombre comercial HyPox™ RK84, una resina epoxi de bisfenol A mezclada con elastómero de CTBN, y también el producto con el nombre comercial HyPox™ RA1340, una resina epoxi de novolaca fenólica modificada con elastómero de CTBN, ambas comercialmente disponibles de CVC Thermoset Specialities, Moorestown, NJ. Además de las resinas epoxi de bisfenol A, se pueden usar otras resinas epoxi para preparar el aducto de epoxi/elastómero, tal como n-butil glicidil éter, óxido de estireno y fenilglicidil éter; compuestos epoxi bifuncionales tales como éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol S, y ftalato de diglicidilo; compuestos trifuncionales tales como isocianurato de triglicidilo, triglicidil p-aminofenol; compuestos tetrafuncionales tales como tetraglicidil m-xilen diamina y tetraglicidildiaminodifenilmetano; y compuestos que tienen más grupos funcionales tales como éter poliglicidílico de novolaca de cresol, éter poliglicidílico de novolaca de fenol, etc.

45

50

Las concentraciones preferidas de los componentes en la formulación epoxi de esta invención dependen de la aplicación pretendida del material de la formulación; sin embargo, el intervalo preferido de proporciones del componente de la formulación de resina epoxi se expone en la siguiente tabla (% en peso con relación al peso total de la composición de resina).

55

Tabla 3

	% en peso mínimo	% en peso máximo
Resina epoxi polifuncional	10	60
Resina fenoxi	3	20
Agente de endurecimiento*	5	50
Pirorretardante*	3	20
Agente de curado y/o acelerador	1	15
* Según se suministra como una mezcla con resina epoxi.		

5 En una realización preferida, la invención comprende un agente de curado y un acelerador. Cuando se usan un agente de curado y un acelerador en combinación, el agente de curado se usa de 0,5 a 15% en peso, más preferiblemente aún de 5 a 10% en peso, y lo más preferible de 6 a 8% en peso.

Para un agente de endurecimiento que comprende un caucho de núcleo-corteza, el % en peso mínimo y máximo es como se muestra en la Tabla 3. Para un agente de endurecimiento que comprende un aducto de caucho, el % en peso mínimo de caucho de núcleo-corteza es 15% en peso, y el % en peso máximo es 50% en peso.

10 Las formulaciones de esta invención pueden contener otros aditivos usados en formulación epoxi, tales como antioxidantes, colorantes y auxiliares del procesamiento.

La formulación de resina epoxi de la presente invención es particularmente útil como la matriz en prepregs. Los prepregs de esta invención se producen impregnando un material fibroso con una formulación de resina epoxi de la invención.

Fibras reforzantes

15 Las fibras reforzantes empleadas en el prepreg de esta invención pueden ser fibras sintéticas o naturales, o cualquier otra forma de material o combinación de materiales que se pueda combinar con la composición de resina de la invención para formar un producto compuesto. La banda de refuerzo se puede proporcionar vía bovinas de fibra que se desenrollan, o a partir de un rodillo de material textil. Las fibras ejemplares incluyen fibras de vidrio, de carbono, de grafito, de boro, metalizadas cerámicas, y fibras de aramida. Las fibras preferidas son fibras de carbono y de vidrio. También se pueden idear sistemas de fibras híbridas o mixtas. El uso de fibras rotas (es decir, rotas por tramo) o selectivamente discontinuas puede ser ventajoso para facilitar el depósito del producto según la invención y mejorar su capacidad de ser conformado. Aunque es preferible un alineamiento de fibras unidireccionales, también se pueden usar otras formas. La masa superficial de las fibras en un refuerzo fibroso es generalmente 80-4000 g/m², preferiblemente 100-2500 g/m², y especialmente de forma preferible 150-2000 g/m². El número de filamentos de carbono por haz desenrollado de filamentos continuos puede variar de 3000 a 320.000, nuevamente de forma preferible de 6.000 a 160.000, y lo más preferible de 12.000 a 48.000. Para refuerzos de fibra de vidrio, se adaptan particularmente fibras de 600-2400 tex.

20 Las capas ejemplares de haces de filamentos continuos fibrosos unidireccionales están hechas de fibras de carbono HexTow®, que están disponibles de Hexcel Corporation. Las fibras de carbono HexTow® adecuadas para uso en la obtención de haces de filamentos continuos de fibras unidireccionales incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles como haces de filamentos continuos que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y pesan 0,223 g/m y 0,446 g/m, respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles como haces de filamentos continuos que contienen 12.000 filamentos y pesan de 0,446 g/m a 0,324 g/m; y fibras de carbono AS7, que están disponibles en haces de filamentos continuos que contienen 12.000 filamentos y pesan 0,800 g/m; se pueden usar haces de filamentos continuos que contienen hasta 80.000 o 50.000 (50K) filamentos, tales como los que contienen alrededor de 25.000 filamentos disponibles de Toray, y aquellos que contienen alrededor de 50.000 filamentos disponibles de Zoltek. Los haces de filamentos continuos tienen típicamente una anchura de 3 a 7 mm, y se alimentan para impregnación en el equipo que emplea peines para retener a los haces de filamentos continuos y mantenerlos paralelos y unidireccionales.

30 Las fibras estructurales se escogerán según el uso del prepreg. Se prefieren fibras de vidrio y de carbono, siendo preferida la fibra de carbono para componentes para aviones, incluyendo helicópteros. Las fibras estructurales pueden ser haces de filamentos continuos individuales hechos de una multiplicidad de fibras individuales, y pueden ser tejidos tejidos o no tejidos. Las fibras pueden ser unidireccionales, bidireccionales o multidireccionales, según las propiedades requeridas en el laminado final. Típicamente, las fibras tendrán una sección transversal circular o casi circular, con un diámetro en el intervalo de 3 a 20 μm, preferiblemente 5 a 12 μm. Se pueden usar diferentes fibras en diferentes prepregs usados para producir un laminado curado. Se prefiere particularmente un prepreg que tiene

un contenido de fibra de 20 a 50% en peso, preferiblemente de 35 a 50% en peso, y particularmente 40 a 50% en peso.

5 A fin de incrementar la velocidad de impregnación, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura elevada de manera que se reduzca la viscosidad de la formulación de resina. Sin embargo, no debe ser tan caliente durante una duración de tiempo suficiente de manera que se produzca el curado prematuro de la resina. De este modo, el procedimiento de impregnación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 40°C a 80°C.

10 La formación de resinas se puede extender sobre la superficie externa de un rodillo y se puede revestir sobre un papel u otro material de soporte para producir una capa de resina curable. La formulación de resina se puede poner entonces en contacto con la capa fibrosa para impregnación, quizás mediante el paso a través de rodillos. La formulación de resina puede estar presente sobre una o dos láminas de material de respaldo, que se ponen en contacto con la capa fibrosa y se hacen pasar a través de rodillos de consolidación calientes para provocar la impregnación. Como alternativa, la formulación de resina se puede mantener en forma líquida en un baño de resina que es una resina que es líquida a temperatura ambiente o que está fundida si es una resina que es sólida o semisólida a temperatura ambiente; no se debería de emplear un disolvente. La formulación de resina líquida se puede aplicar entonces a un respaldo empleando una rasqueta, para producir una película de la formulación de resina sobre una capa de liberación tal como papel o película de polietileno. La capa fibrosa estructural se puede colocar entonces en la formulación de resina, y opcionalmente se puede proporcionar encima de la capa fibrosa una segunda capa de la formulación de resina. Los disolventes que se han usado en las formulaciones de resina epoxi son líquidos orgánicos, tales como disolventes de tipo hidrocarburo, y éstos se evitan preferiblemente ya que son materiales inflamables. Por lo tanto, las formulaciones están preferiblemente libres de disolvente.

25 El procedimiento preferido para producir prepregs es un procedimiento continuo que implica hacer pasar muchos miles de fibras a través de una serie de etapas, típicamente guiadas por rodillos. El punto en el que las fibras se encuentran con la formulación de resina epoxi de la invención es el comienzo de la etapa de impregnación. Antes de que las fibras entren en contacto con la formulación de resina y alcancen la zona de impregnación, típicamente se disponen en una pluralidad de haces desenrollados de filamentos continuos, comprendiendo cada haz desenrollado de filamentos continuos muchos miles de filamentos, por ejemplo 12.000. Estos haces desenrollados de filamentos continuos se montan en bobinas y se alimentan inicialmente a una unidad de desenredado para asegurar la separación uniforme de las fibras. Se ha encontrado que tensiones inusualmente bajas de las fibras justo después de la posición de alimentación de la bobina proporcionan mejoras adicionales a la interrupción de las fibras en el prepreg eventual. De este modo, la tensión por filamento en esta posición es preferiblemente de 0,0007 a 0,025 g, preferiblemente de 0,01 a 0,015 g.

35 En el procedimiento, una segunda capa de la formulación de resina se puede poner en contacto con la otra cara de las fibras, típicamente al mismo tiempo que la primera capa, comprimiendo las capas primera y segunda de resina de manera que la resina entra en los intersticios de las fibras. Tal procedimiento se considera que es un procedimiento de una sola etapa debido a que, aunque cada cara de las fibras se pone en contacto con una capa de resina, toda la resina en el prepreg eventual se impregna en una sola etapa.

40 La impregnación de la resina implica típicamente hacer pasar la formulación de resina y las fibras sobre rodillos, que pueden estar dispuestos en una variedad de formas. Dos disposiciones primarias son la disposición de "rodillos de presión" y la disposición de "envoltura en S".

45 Una etapa de envoltura en S es aquella en la que la formulación de resina y las fibras, ambas en forma de láminas, pasan alrededor de dos rodillos giratorios separados en la forma de la letra "S", conocidos como rodillos de envoltura en S. Las disposiciones alternativas de rodillos incluyen el "rodillo de presión" ampliamente usado, en el que la fibra y la formulación de resina se pellizcan, o presionan, juntas a medida que pasan a través del punto de contacto entre dos rodillos giratorios adyacentes. Las presiones inducidas en la formulación de resina y en las fibras se pueden controlar para obtener el grado deseado de interrupción de la fibra. Los parámetros tales como la separación entre rodillos, la velocidad, la velocidad relativa entre rodillos y la formulación de resina y las fibras, y el área de contacto de los rodillos, se pueden variar para lograr el grado deseado de interrupción y también de impregnación de resina.

50 También se pueden usar etapas de presión, con la condición de que las presiones se mantengan bajas, por ejemplo mediante control sobre el espacio entre los rodillos adyacentes.

Se ha encontrado que aunque grandes presiones proporcionan en teoría excelente impregnación de la resina por la formulación de resina, pueden ser perjudiciales para el resultado del prepreg en el procedimiento de una sola etapa.

55 De este modo, se prefiere que la presión ejercida sobre las fibras y la formulación de resina no exceda preferiblemente 35 kg por centímetro de anchura de la capa de fibra, más preferiblemente no exceda 30 kg por centímetro.

Por ejemplo, cuando en la disposición de envoltura en S, los dos rodillos se separan preferiblemente para proporcionar un espacio entre los centros de los mismos de 250 a 600 mm, preferiblemente de 280 a 360 mm, lo más preferible de 300 a 340 mm, por ejemplo 320 mm.

Dos pares adyacentes de rodillos de envoltura en S están separados preferiblemente entre los centros de los rodillos respectivos de 200 a 1200 mm, preferiblemente de 300 a 900 mm, lo más preferible de 700 a 900 mm, por ejemplo 800 mm.

5 Los rodillos de impregnación pueden girar en una variedad de formas. Pueden girar libremente o pueden estar accionados. Si están accionados, están accionados convencionalmente de manera que no hay diferencia entre la velocidad de rotación y la velocidad de pasada de la formulación de resina y de las fibras sobre los rodillos. Algunas veces puede ser deseable aplicar una ligera velocidad incrementada o velocidad disminuida con respecto al paso de la formulación de resina y de las fibras. Tal diferencia se denomina en la técnica como "recorte".

10 Tras la impregnación de la formulación de resina en las fibras, a menudo existe una etapa de enfriamiento y etapas de tratamiento adicionales tales como laminación, corte y separación.

El prepreg de la invención se puede caracterizar por el contenido de resina de la formulación de resina y/o su volumen de fibra y volumen de formulación de resina, y/o su grado de impregnación según se mide mediante el ensayo de absorción de agua.

15 El contenido de formulación de resina y de fibra de los materiales o estructuras de moldeo no curados se determina según ISO 11667 (método A) para materiales o estructuras de moldeo que contienen material fibroso que no comprende carbono unidireccional. El contenido de resina y de fibra de los materiales o estructuras de moldeo no curados que contienen material fibroso de carbono unidireccional se determina según DIN EN 2559 A (código A). El contenido de la formulación de resina y de fibra de los materiales o estructuras de moldeo curados que contienen material fibroso de carbono se determina según DIN EN 2564 A.

20 El % en volumen de fibra y de formulación de resina de un material o estructura de moldeo de prepreg se puede determinar a partir del % en peso de fibra y resina dividiendo el % en peso entre la densidad respectiva de la formulación de resina y de la fibra de carbono.

El % de impregnación de un haz de filamentos continuos o de material fibroso que se impregna con la formulación de resina se mide por medio del ensayo de absorción de agua.

25 El ensayo de absorción de agua se realiza según lo siguiente. Se cortan seis tiras de prepreg de tamaño 100 (+/-2) mm x 100 (+/-2) mm. Se retira cualquier material de lámina de respaldo. Las muestras se pesan cerca del 0,001 g (W1) más próximo. Las tiras se sitúan entre planchas de aluminio con respaldo de PTFE, de manera que 15 mm de la tira de prepreg sobresalen del montaje de las placas con respaldo de PTFE en un extremo, y en las que la orientación de la fibra del prepreg se extiende a lo largo de la parte sobresaliente. Se coloca una tenaza en el extremo opuesto, y 5 mm de la parte sobresaliente se sumergen en agua que tiene una temperatura de 23°C, humedad de aire relativa de 50% +/- 35%, y a una temperatura ambiente de 23°C. Tras 5 minutos de inmersión, la muestra se retira del agua y cualquier agua exterior se elimina mediante un papel secante. La muestra se pesa nuevamente entonces W2. El porcentaje de absorción de agua WPU(%) se calcula entonces promediando los pesos medidos para las seis muestras según lo siguiente: $WPU(\%) = [(W2 - W1)/W1] \times 100$. El WPU(%) es indicativo del Grado de Impregnación de la Resina (DRI).

30

35

Típicamente, los valores para el contenido de formulación de resina en peso para el prepreg no curado de la invención están en los intervalos de 15 a 70% en peso del prepreg, de 18 a 68% en peso del prepreg, de 20 a 65% en peso del prepreg, de 25 a 60% en peso del prepreg, de 25 a 55% en peso del prepreg, de 25 a 50% en peso del prepreg, de 25 a 45% en peso del prepreg, de 25 a 40% en peso del prepreg, de 25 a 35% en peso del prepreg, de 25 a 30% en peso del prepreg, de 30 a 55% en peso del prepreg, de 35 a 50% en peso del prepreg, de 44 a 47% en peso del prepreg, y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

40

Propiedades de la formulación de resina

A temperatura ambiente (23°C), la formulación de resina tiene preferiblemente una viscosidad relativamente elevada, típicamente en el intervalo de 1000 a 100.000 Pa.s, más típicamente en el intervalo de 5000 Pa.s a 500.000 Pa.s. También, la formulación de resina puede ser pegajosa. La pegajosidad es una medida de la adhesión de un prepreg a una superficie de una herramienta o a otras capas de prepreps en el montaje. La pegajosidad se puede medir con relación a la propia resina o con relación al prepreg según el método descrito en "Experimental analysis of prepreg tack", Dubois et al, (LaMI)UBP/IFMA, 5 de marzo de 2009. Esta publicación describe que la pegajosidad se puede medir objetiva y repetiblemente usando el equipo como se describe allí, y midiendo la fuerza de desunión máxima para una sonda que se pone en contacto con la resina o prepreg a una presión inicial de 30 N a una temperatura constante de 30°C y que se desplaza subsiguientemente a una velocidad de 5 mm/min. Para estos parámetros de contacto de la sonda, la pegajosidad F/F_{ref} para la resina está en el intervalo de 0,1 a 0,6, en la que $F_{ref} = 28,19$ N, y F es la fuerza de desunión máxima. Para un prepreg, la pegajosidad F/F_{ref} está en el intervalo de 0,1 a 0,45 para F/F_{ref} , en el que $F_{ref} = 28,19$ N y F es la fuerza de desunión máxima. Sin embargo, también se puede situar una banda, rejilla o malla de soporte fibrosa sobre al menos una superficie exterior del refuerzo fibroso para potenciar adicionalmente la integridad del material o estructura durante la manipulación, almacenamiento y procesamiento.

45

50

55

En una realización de la invención, la composición tiene pegajosidad o adhesividad adecuada para permitir que un

- material de refuerzo preimpregnado con resina (pregreg) se adhiera a otros materiales tales como capas de material en forma de panel, de pregreg previamente depositados, y/o superficies de molde. La pegajosidad de la composición de resina permite que se deposite el pregreg y se vuelva a colocar. El pregreg tiene autoadhesión adecuada para permitir que el pregreg se deposite y se retire de una capa adyacente de pregreg sin deteriorar el pregreg.
- 5 Preferiblemente, el pregreg satisface el estándar IGC 04.26.220.
- La formulación de resina epoxi de la invención que se usa como el material de resina matriz en el pregreg tiene preferiblemente un módulo de almacenamiento G' de 1×10^3 Pa a 1×10^4 Pa, preferiblemente de $2,5 \times 10^3$ Pa a $3,8 \times 10^3$ Pa a una temperatura de 60°C , y un módulo de pérdida G'' de 1×10^3 Pa a 1×10^4 Pa, preferiblemente de $4,5 \times 10^3$ Pa a 7×10^3 Pa a temperatura ambiente de 60°C .
- 10 Preferiblemente, la formulación de resina tiene una viscosidad compleja de 200 a 600 Pa.s, más preferiblemente de 250 a 500 Pa.s, lo más preferible 430 a 480 Pa.s, a una temperatura de 60°C , y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.
- La viscosidad mínima de la formulación según la invención puede estar en el intervalo de 5 a 150 Pa.s, preferiblemente de 30 a 100 Pa.s, y más preferiblemente de 40 a 50 Pa.s, a una temperatura que oscila de 90 a 130°C , más preferiblemente de 100 a 125°C , e incluso más preferiblemente de 110 a 120°C , y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente (tanto para la viscosidad como para la temperatura).
- 15 Hemos descubierto que la viscosidad mínima de la formulación se puede controlar seleccionando un sistema de curado adecuado. Se prefiere un sistema de curado que esté libre de un agente de curado de amina latente.
- En otra realización de la invención, la formulación tiene un coeficiente de viscosidad definido como $\Delta\langle\eta\rangle/\Delta T$, en el que $\Delta\langle\eta\rangle$ es la diferencia promedio de la viscosidad a lo largo del intervalo de temperaturas ΔT , en el intervalo de -1 a -25 Pa.s/ $^\circ\text{C}$, preferiblemente de -10 a -16 Pa.s/ $^\circ\text{C}$, y más preferiblemente de -12 a -14 Pa.s/ $^\circ\text{C}$, a lo largo del intervalo de temperaturas de 60 a 90°C .
- 20 En una realización adicional, la formulación tiene un coeficiente de viscosidad $\Delta\langle\eta\rangle/\Delta T$ en el intervalo de $-0,01$ a 3 Pa.s/ $^\circ\text{C}$, preferiblemente de $-0,1$ a -2 Pa.s/ $^\circ\text{C}$, más preferiblemente de -1 a $-1,5$ Pa.s/ $^\circ\text{C}$, a lo largo del intervalo de temperaturas de 90°C a T_{min} , en el que T_{min} es la temperatura para la que la viscosidad de la resina está en su mínimo.
- 25 La viscosidad se mide usando un reómetro Gemini Bohlin con placas de aluminio desechables de 25 mm de diámetro, que lleva a cabo un ensayo de oscilación a 3 Hz a temperatura creciente desde 60°C a 220°C a $2^\circ\text{C}/\text{mm}$ y 0,5% de deformación, con un espacio de 500 micrómetros. La viscosidad mínima corresponde al nivel más bajo para la viscosidad medida, y la temperatura para la que se mide la viscosidad mínima es la T_{min} correspondiente. La Figura 1 ilustra una medida de la viscosidad, y está claro a partir de esta Figura que tanto la viscosidad mínima como la temperatura correspondiente se pueden identificar fácilmente en la depresión de la curva de viscosidad. De forma similar, los valores de la viscosidad para calcular $\Delta\langle\eta\rangle/\Delta T$ a lo largo de los intervalos de temperaturas definidos anteriormente también se pueden determinar a partir de la curva y medidas de la viscosidad.
- 30 El comportamiento de materiales pregreg termoendurecibles es muy viscoelástico a las temperaturas de depósito típicas usadas. La porción sólida elástica almacena energía de deformación como potencial elástico recuperable, mientras que un líquido viscoso fluye irreversiblemente bajo la acción de fuerzas externas.
- Esta viscosidad compleja se obtiene usando un reómetro para aplicar un experimento de oscilación. A partir de esto, se deriva el módulo complejo G^* , ya que se conoce la oscilación compleja que se aplica al material (Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981).
- 40 En materiales viscoelásticos, el esfuerzo y la deformación estarán fuera de fase por un ángulo delta. Las contribuciones individuales que forman el módulo complejo se definen como G' (módulo de almacenamiento) = $G^* \times \cos(\text{delta})$; G'' (módulo de pérdida) = $G^* \times \text{sen}(\text{delta})$. Esta relación se muestra en la Figura 8 del documento WO 2009/118536.
- 45 G^* es el módulo complejo. G' se refiere a cuán elástico es el material, y define su rigidez. G'' se refiere a cuán viscoso es un material, y define el amortiguamiento, y la respuesta del material al flujo no recuperable líquido.
- Para un sólido puramente elástico (vítreo o cauchoide), $G'' = 0$ y el ángulo de fase delta es 0° , y para un líquido puramente viscoso, $G' = 0$ y el ángulo de fase delta es 90° .
- 50 El módulo de pérdida G'' indica el comportamiento de flujo irreversible, y un material con un módulo de pérdida G'' elevado es también deseable para evitar el flujo similar a fluencia temprano y mantener una trayectoria de aire abierta más prolongada. Por lo tanto, la formulación de resina de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento elevado y un módulo de pérdida elevado, y correspondientemente un módulo complejo elevado, a una temperatura que corresponde a una temperatura de depósito típica, tal como la temperatura ambiente (21°C).
- En esta memoria descriptiva, las propiedades viscoelásticas, es decir, el módulo de almacenamiento, el módulo de

pérdida y la viscosidad compleja, de la formulación de resina usada en los prepregs de la presente invención se midieron a la temperatura de aplicación (es decir, a una temperatura de depósito de 60°C) usando un reómetro oscilante Bohlin Gemini con placas de aluminio desechables de 25 mm de diámetro. Las medidas se llevaron a cabo con los siguientes ajustes: un ensayo de oscilación a temperatura creciente desde 60°C hasta 220°C a 2°C/mm, con una frecuencia controlada de 3 Hz y un espacio de 500 µm.

A fin de producir productos finales con propiedades mecánicas sustancialmente uniformes, es importante que las fibras estructurales y la formulación de resina epoxi se mezclen para proporcionar un prepreg sustancialmente homogéneo. Esto requiere la distribución uniforme de las fibras estructurales en el prepreg para proporcionar una matriz sustancialmente continua de la formulación de resina que rodea a las fibras. Por lo tanto, es importante minimizar el encapsulamiento de burbujas de aire en la formulación de resina durante la aplicación a las fibras. Por lo tanto, se prefiere usar resinas de alta viscosidad. Los prepregs deberían de contener un nivel bajo de espacios vacíos, y por lo tanto se prefiere que cada prepreg y el apilamiento de prepregs tenga un valor de absorción de agua menor que 2%, más preferiblemente menor que 1%, lo más preferible menor que 0,5%. El ensayo de absorción de agua determina el grado de impermeabilización o impregnación de prepregs. Para este fin, una probeta de material de prepreg se pesa inicialmente y se retiene entre dos placas, de tal manera que sobresale una tira de 15 mm de anchura de la probeta. Esta disposición se suspende en la dirección de las fibras en un baño de agua durante 5 minutos. Tras retirar las placas, la probeta se pesa nuevamente. La diferencia en el peso se usa como un valor medido para el grado de impregnación. Cuanto menor es la cantidad de agua recogida, mayor es el grado de impermeabilización o de impregnación.

Una vez que se crea en el molde, el prepreg, el apilamiento de prepregs, o el prepreg y otras capas se pueden curar mediante exposición a una temperatura elevada aplicada externamente en el intervalo de 120°C a 130°C, y opcionalmente presión elevada, para producir un prepreg curado.

El curado del prepreg es una reacción exotérmica que puede llevar a las temperaturas en el apilamiento hasta por encima de 120°C. En la reacción de curado preferida, la exotermia no debería generar más de 350 Julios de energía por gramo de la formulación de resina empleada.

El curado a una presión próxima a la presión atmosférica se puede lograr mediante la denominada técnica de bolsa de vacío. Esta implica colocar el prepreg, el apilamiento de prepregs, o la combinación de capas de prepreg y capas de otros materiales en una bolsa hermética al aire y crear un vacío en el interior de la bolsa, pudiéndose colocar la bolsa en un molde antes o después de crear el vacío, y la resina se cura entonces mediante calor aplicado externamente para producir el laminado moldeado. El uso de la bolsa de vacío tiene el efecto de que el apilamiento experimenta una presión de consolidación de hasta la presión atmosférica, dependiendo del grado de vacío aplicado. Los prepregs de la presente invención también exhiben una excelente porosidad y autoadhesión, incluyendo pelado en tambor, cuando se curan sin un autoclave. Se cree que esto es debido en parte a los perfiles ventajosos de viscosidad de la presente invención.

Al curarlo, el prepreg, el apilamiento de prepregs o la estructura laminar se convierte en un laminado compuesto, adecuado para uso en una aplicación industrial, tal como por ejemplo un panel interior o externo, una funda para palas del rotor de helicóptero, o una estructura aeroespacial. Tales laminados compuestos pueden comprender fibras estructurales en una cantidad de 30 a 50% en peso.

Las formulaciones son particularmente útiles en la producción de prepregs basados en fibra de vidrio o de carbono, y particularmente para aquellas que se usan como la matriz en la producción de prepregs usados en la producción de componentes de aviones, particularmente el fuselaje de helicópteros. La formulación de resina epoxi de esta invención es particularmente útil como la composición matriz en estos materiales, en los que se prefiere que la formulación de resina tenga una viscosidad a 60°C en el intervalo de 290 a 450 Pa.s, un comienzo de curado a una temperatura desde 110°C a 140°C, preferiblemente 120°C a 130°C, un tiempo de gel de no más de 2 horas para producir una resina curada de Tg de 120 a 180°C, preferiblemente de 140 a 170°C.

La invención se ilustrará ahora adicionalmente a título de ejemplo solamente y con referencia a la Figura 1, en la que se muestra el perfil de viscosidad de una formulación de la invención con relación a HexPly™ 913.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los que las siguientes formulaciones se prepararon empleando los siguientes ingredientes

- Araldite MY9512 – una resina epoxi multifuncional de EEW 125 de Huntsman.
- Phenoxy YP50 – un agente de endurecimiento de resina fenoxi de Kukdo
- Kaneka MX153 – caucho de núcleo-corteza mezclado con resina de bisfenol de EEW 187 de.
- Kaneka MX416 – caucho de núcleo-corteza mezclado con una resina epoxi funcional MY721 de
- Exolit RP6500 – un piroretardante de fósforo rojo libre de halógeno en una resina epoxi de EEW 180-190 de Clariant

- Exolit OP395 – un pirorretardante a base de fosfinato al 10% de Clariant
- Agente de curado de dihidrazida adípica, de Geniechem
- Omicure U52 - acelerador a base de urea de Alzchem
- ECN1299 - una resina de novolaca de cresol epoxi de EEW 200
- 5 • DER332 - una resina epoxi de bisfenol A de EEW 174
- UR500 – un acelerador de urona
- CHS Epoxy 130T – una resina epoxi de tipo 3 sólida de EEW 700-800 de Spolchemie
- Epikote 181 - resina epoxi de bisfenol A de EEW 366 de Momentive

Ejemplo 1

10 Las siguientes Formulaciones 1 a 4 se prepararon mezclando en primer lugar los componentes MY9512, YP50 y Exolit en las cantidades como se expone en la Tabla 1 a continuación. En las Formulaciones 1, 3 y 4, se añadió subsiguientemente MX153 a la mezcla en las cantidades como se expone en la Tabla 1 a continuación. En la Formulación 2, MX416 y Epikote 181 se añadieron a la mezcla de la Formulación 2 en la cantidad como se muestra en la Tabla 1. Finalmente, se añadieron las cantidades pertinentes de los otros componentes a las Formulaciones en las cantidades como se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulaciones 1 a 4

Producto	Formulación 1 % en peso	Formulación 2 % en peso	Formulación 3 % en peso	Formulación 4 % en peso
MY9512	46,27	14,98	38,76	44,04
YP50	7,5	7,5	7,5	7,5
MX153	30		10	23
MX416		40		
CHS130T				8
Exolit RP6500	7,5	5	0,9	5
Exolit OP395			4,3	
Dihidrazida adípica	6,98	6,52	6,83	6,46
UR500	1,75		1,71	
Omicure U52M		6		6
ECN1299			10	
DER322			20	
Epikote 181		20		
ECN 1299			10	

20 Se investigaron las propiedades del producto de las composiciones de Formulaciones 1 a 4 en una resina pura. Se encontró que las composiciones de resina tuvieron todas ellas una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 140 a 170°C cuando se curaron a una velocidad de aumento de 2°C/min. desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 125°C, seguido de una fase de residencia durante la cual la temperatura se mantuvo a 125°C durante 90 minutos.

Ejemplo 2

La siguiente formulación de resina (Formulación 5) se preparó mezclando los siguientes componentes (todas las

cantidades están en % en peso con relación a la composición):

MY9512	44,04% en peso
MX153	23,00% en peso
CHS 130T	8,00% en peso
YP50P	7,50% en peso
Exolit RP6500	5,00% en peso
Omicure U52M	6,00% en peso
Dihidrazida de ácido adípico	6,46% en peso

5 La resina se usó para impregnar totalmente un tejido de refuerzo AS4C-3K como se suministra por Hexcel Corporation, para formar un prepreg. Este tejido tiene un peso por área de 220 g/m², y contiene fibra de carbono. El tejido se tejió usando una tejedura de satén, y los haces de filamentos continuos tuvieron 3K haces de filamentos continuos (que contienen 3000 filamentos de carbono). El contenido de resina del prepreg fue 45% en peso de prepreg.

10 Se depositaron ocho capas de este prepreg, y se curaron para formar laminados. Los depósitos se curaron tanto dentro de un autoclave a una presión de 7 bares como fuera del autoclave (OOA). El calendario de curado fue como sigue: en primer lugar, un incremento en la temperatura desde la temperatura ambiente (RT, 21°C) a una velocidad de 2°C/min. hasta una temperatura de 125°C. A esto le siguió una fase de residencia durante la cual la temperatura se mantuvo a 125°C durante 90 minutos. Tras la fase de residencia, los laminados se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente.

El contenido de volumen de fibras del prepreg fue 44,8% (volumen de fibras como porcentaje del volumen global de prepreg). El grosor del laminado fue 2,21 mm.

15 Se midieron diversos parámetros de comportamiento como se expone en la Tabla 2 a continuación. Antes del curado, las muestras de prepreg se expusieron a diferentes condiciones como se expone en la Tabla 2. Cuando se hace referencia a seco a RT, el prepreg se mantuvo en condiciones estándar de temperatura ambiente (21°C) durante 4 semanas y a una humedad relativa estándar de 55% antes de que se depositara y se curara. Cuando se hace referencia a húmedo a RT, el prepreg se mantuvo a RT a una humedad relativa de 95% durante 1 semana, seguido de RT a una humedad relativa de 85% durante 3 semanas antes de que se depositara y se curara. Cuando se hace referencia a seco a 90°C, el prepreg se mantuvo a una temperatura de 90°C durante 4 semanas y una humedad relativa estándar de 55% antes de que se depositara y se curara. Cuando se hace referencia a húmedo a 90°C, el prepreg se mantuvo a 90°C a una humedad relativa 95% durante 1 semana, seguido de 90°C a una humedad relativa de 85% durante 3 semanas antes de que se depositara y se curara.

25 Tabla 2. Laminado del Ejemplo 2.

Parámetro (unidad) – estándar de medida	Valor
Peso por área del prepreg (g/m ²) - EN 2557	405
Peso por área de la fibra (g/m ²) - EN 2559	220
Contenido de resina (%) - EN 2559	46
DSC Tg punto medio (°C) - EN 6041	-2
DSC - T comienzo (°C) - EN 6041	147
DSC - T max (°C) - EN 6041	156
DSC - DH (J/g de resina) - EN 6041	384
DMA Tg comienzo, registro seco (°C) - EN 6032	167
DMA Tg comienzo, registro húmedo (°C) 1er hombro - EN 6032	112
DMA Tg comienzo, registro húmedo (°C) – 2º hombro - EN 6032	129
Resistencia de la trama a la tracción, seco, temp. ambiente (RT) - EN 2597B	771

ES 2 620 059 T3

Parámetro (unidad) – estándar de medida	Valor
Módulo de tracción de la trama - EN 2597B	55,2
Resistencia de la urdimbre a la compresión, seco a RT - EN 2850B	632
Resistencia de la urdimbre a la compresión, seco a RT - EN 2850B	697
Resistencia de la urdimbre a la compresión, seco a RT - EN 2850B	671
Resistencia de la urdimbre a la compresión, seco a 90°C - EN 2850B	520
Resistencia de la urdimbre a la compresión, húmedo a 90°C - EN 2850B	450
Módulo de compresión de la urdimbre, seco a RT - EN 2850B	45,6
Resistencia de la trama a la compresión, seco a RT - EN 2850B	533
Resistencia de la trama a la compresión, húmedo a 90°C - EN 2850B	448
Módulo de compresión de la trama, seco a RT - EN 2850B	47,5
Módulo de compresión de la trama, húmedo a 90°C - EN 2850B	46,5
Resistencia al cizallamiento en el plano, seco a RT - AITM 1.0002	102
Resistencia al cizallamiento en el plano, húmedo a 90°C - AITM 1.0002	57,5
Módulo de cizallamiento en el plano, seco a RT - AITM 1.0002	3,02
Módulo de cizallamiento en el plano, húmedo a 90°C - AITM 1.0002	2,1
Resistencia de la urdimbre al cizallamiento interlaminar, seco a RT - EN 2563	55
Resistencia de la urdimbre al cizallamiento interlaminar, seco a 90°C - EN 2563	46
Resistencia de la urdimbre al cizallamiento interlaminar, húmedo a 90°C - EN 2563	34
Pelado en tambor en elevación – Lado de la bolsa (Nm/m) seco a RT - EN 2243-3 Autoclave	46,9
Pelado en tambor en elevación - Lado de la bolsa (Nm/m), seco a RT - EN 2243-3 – Fuera del autoclave	27
Tenacidad a la fractura interlaminar Modo I - Gic, seco a RT - AITM 1.0005	814
Tenacidad a la fractura interlaminar Modo II - Giic, seco a RT - AITM 1.0006	2138
CAI a 10 J - Área de deslaminación (cm ²) ISO 18352:2009	2,7
CAI a 10 J - Indentación (mm) ISO 18352:2009	0,1
CAI a 20 J - Área de deslaminación (cm ²) ISO 18352:2009	5,1
CAI a 20J - Indentación (mm) ISO 18352:2009	0,2
CAI a 30 J – Área de deslaminación (cm ²) ISO 18352:2009	6,5
CAI a 30 J – Indentación (mm) ISO 18352:2009	0,43

5

La adhesividad del prepreg del Ejemplo 2 se ensayó según el ensayo estandarizado IGC 04.26.220. Se ensayaron láminas de prepreg para observar si se pegaban entre ellas (ensayo I), si el prepreg se pudo retirar después del depósito sin deteriorar el prepreg (ensayo II), y el prepreg se montó sobre una superficie de PTFE vertical para establecer si el prepreg permanecería adherido a esta superficie (ensayo III). En todos los casos, los ensayos fueron satisfactorios, y el prepreg tuvo una autoadhesividad ventajosa, y adhesividad o pegajosidad.

El perfil de viscosidad de la resina pura del Ejemplo 2 se comparó con una resina que contiene un sistema de curado que comprende un agente de curado de DICY en combinación con un agente de curado a base de urea en forma de HexPly™ 913; véase la Figura 1.

La porosidad fuera del autoclave de la formulación del Ejemplo 2 se midió examinando una sección transversal de un laminado preparado a partir de un ensayo de análisis de microscopio para la resina del Ejemplo 2 impregnada en tejido Primetex 193PW con un contenido de resina de 50% en peso; véase la Tabla 4. Se depositaron ocho capas del tejido impregnado para un ensayo de bolsa de vacío apilado, y entonces se curaron en un horno calentando 2°C/min. hasta 125°C y manteniendo durante 2 horas a 125°C para formar un laminado. El laminado se midió mediante análisis microscópico de 20 secciones transversales separadas midiendo 30 x 40 mm en sección transversal (espaciado de 5 cm) de una muestra curada del laminado. La sección transversal se pulió y se analizó bajo un microscopio a lo largo de un ángulo de visión de 4,5 a 3,5 mm, para determinar el área superficial de los espacios vacíos en relación con el área superficial total de cada sección transversal de la muestra, y estas medidas se promediaron para el número de secciones transversales. Este método para determinar la fracción de espacios vacíos se usa en el contexto de esta memoria descriptiva, aunque hay disponibles métodos alternativos estandarizados, tal como DIN EN 2564. Se espera sin embargo que estos métodos proporcionen resultados comparativos con relación al análisis microscópico como se esquematiza aquí. También, el tamaño máximo de los espacios vacíos se evalúa en cada sección de ángulo de visión, y este número se promedia a lo largo de las 20 muestras. El área superficial promedio de los espacios vacíos se toma como el valor del contenido de espacios vacíos por volumen.

Tabla 4

	Porosidad	Ciclo de curado
Ejemplo 2 con Primetex 193PW	1,47%	Velocidad de calentamiento 1°C/min, residencia 2h a 70°C y curado 90 min a 125°C

Ejemplo 3

Preparaciones de resinas de formulación A y B:

Se obtuvieron muestras de resinas según el % en peso de las formulaciones A y B como se expone en la Tabla 4. Las muestras de resina se prepararon combinando en primer lugar la resina MY9152 con la resina fenoxi, y mezclando con una mezcladora de cuchilla en Z (Winkworth Machinery Ltd, Reading, Inglaterra). Los pirorretardantes, el caucho de núcleo-corteza y los agentes de curado se mezclaron por separado y se añadieron a la resina.

Preparación del prepreg:

Las resinas se moldearon como una película sobre papel, y entonces se impregnaron en un tejido de fibra de carbono G0939 (Hexcel Reinforcements, Les Avenieres, Francia) con un contenido de resina de 45%. Se produjeron muestras de prepreg combinando ocho capas de tejido impregnado en un apilamiento, estando cada capa orientada a 0°. Los apilamientos se curaron en prensa mediante calentamiento a 2°C/min. hasta 125°C y manteniendo durante 2 horas a 125°C.

Ensayo de prepreg y resina:

Las resinas puras del Ejemplo 3 se ensayaron para determinar ΔH del curado usando una DSC según EN 6041; las medidas de viscosidad se realizaron usando un reómetro oscilante Bohlin Gemini con placas de aluminio desechables de 25 mm de diámetro, realizando un ensayo de oscilación a 3 Hz a una temperatura creciente desde 60°C hasta 220°C a 2°C/mm y una deformación de 0,5%, con un espacio de 500 micrómetros.

Los prepregs del Ejemplo 3 se ensayaron para determinar la Tg usando un DMA según EN 6032, para muestras húmedas y secas. Las muestras secas se sumergieron en agua a 70°C durante dos semanas, o a 85°C durante 5 días. También se llevó a cabo un ensayo de pelado en tambor en elevación según EN 2243-3 para examinar el comportamiento autoadhesivo de la resina convertida en prepreg.

Tabla 5. Ejemplo 3, MY 9512 se varió para mantener la relación estequiométrica de grupos activos epoxi a agente de curado

	Formulación A (% en peso)	Formulación B (% en peso)
MY 9512	47,76	49
Fenoxi YP50P	7,5	7,5
MX153	30	30

ES 2 620 059 T3

	Formulación A (% en peso)	Formulación B (% en peso)
Exolit RP6500	1,5	1,5
Exolit OP935	4,3	4,3
Dicy		5,41
UR500	1,79	2,29
Dihidrazida adípica	7,15	
Resina pura		
ΔH no curada	351,35	381
Viscosidad a 60°C	230	210
Viscosidad mín. (Pas)	52	43,4
Temperatura a viscosidad mín. (°C)	106,1	108
Prepreg		
Tg curado en prensa (2°C/min + 2 h a 125°C)	143,81	148,23
Tg prepreg húmedo (5 días en H ₂ O, inmersión a 85°C)	107,47	100,03
Tg prepreg húmedo (2 semanas en H ₂ O, inmersión a 70°C)	107,47	90,79
CDP (Nm/m)	35	30

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende
 - a. de 10 a 60% en peso de una resina epoxi polifuncional
 - b. de 3 a 20% en peso de una resina fenoxi
- 5 c. de 5 a 50% en peso de un modificador o agente de endurecimiento, preferiblemente un agente de endurecimiento o modificador de caucho
- d. de 3 a 20% en peso de un piroretardante
- e. de 1 a 15% en peso de un sistema de curado, estando dicho sistema libre de un agente de curado de cianodiamida.
- 10 2. Una formulación según la reivindicación 1, en la que la resina epoxi polifuncional comprende una resina que tiene una funcionalidad de 4.
3. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina epoxi polifuncional tiene un EEW en el intervalo de 100 a 1500, preferiblemente en el intervalo de 100 a 250.
- 15 4. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema de curado comprende una hidrazida, preferiblemente comprende una dihidrazida adípica.
5. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene un acelerador para el sistema de curado.
6. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aducto de caucho y epoxi comprende un aducto epoxi/elastómero.
- 20 7. Una formulación según la reivindicación 6, en la que el aducto epoxi/elastómero incluye 1:5 a 5:1 partes de epoxi a elastómero.
8. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el piroretardante está libre de halógeno y es a base de fósforo.
- 25 9. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la viscosidad mínima de la formulación según la invención (medida como se describe en la descripción) puede estar en el intervalo de 5 a 150 Pa.s, preferiblemente de 30 a 100 Pa.s, y más preferiblemente de 40 a 50 Pa.s a una temperatura que oscila de 90 a 130°C, más preferiblemente de 100 a 125°C, e incluso más preferiblemente de 110 a 120°C, y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente (tanto para viscosidad como para temperatura).
- 30 10. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la formulación tiene un coeficiente de viscosidad definido como $\Delta\langle\eta\rangle/\Delta T$, en el que $\Delta\langle\eta\rangle$ es la diferencia promedio de la viscosidad a lo largo del intervalo de temperaturas ΔT , en el intervalo de -1 a -25 Pa.s/°C, preferiblemente de -10 a -16 Pa.s/°C, y más preferiblemente de -12 a -14 Pa.s/°C, a lo largo del intervalo de temperaturas de 60 a 90°C.
- 35 11. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la formulación tiene un coeficiente de viscosidad $\Delta\langle H\rangle/\Delta T$ en el intervalo de -0,01 a 3 Pa.s/°C, preferiblemente de -0,1 a -2 Pa.s/°C, más preferiblemente de -1 a -1,5 Pa.s/°C, a lo largo del intervalo de temperaturas desde 90°C hasta T_{min} , en el que T_{min} es la temperatura para la que la viscosidad de la resina está en su mínimo.
12. Una estructura laminar que comprende una o más capas de un prepreg curado que comprende una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 40 13. El uso de una estructura laminar según la reivindicación 12, como una matriz en un prepreg usado como un componente en un avión.
14. El uso según la reivindicación 13, en el que la formulación está libre de disolvente.
15. Un componente de avión, que comprende un prepreg curado que comprende una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

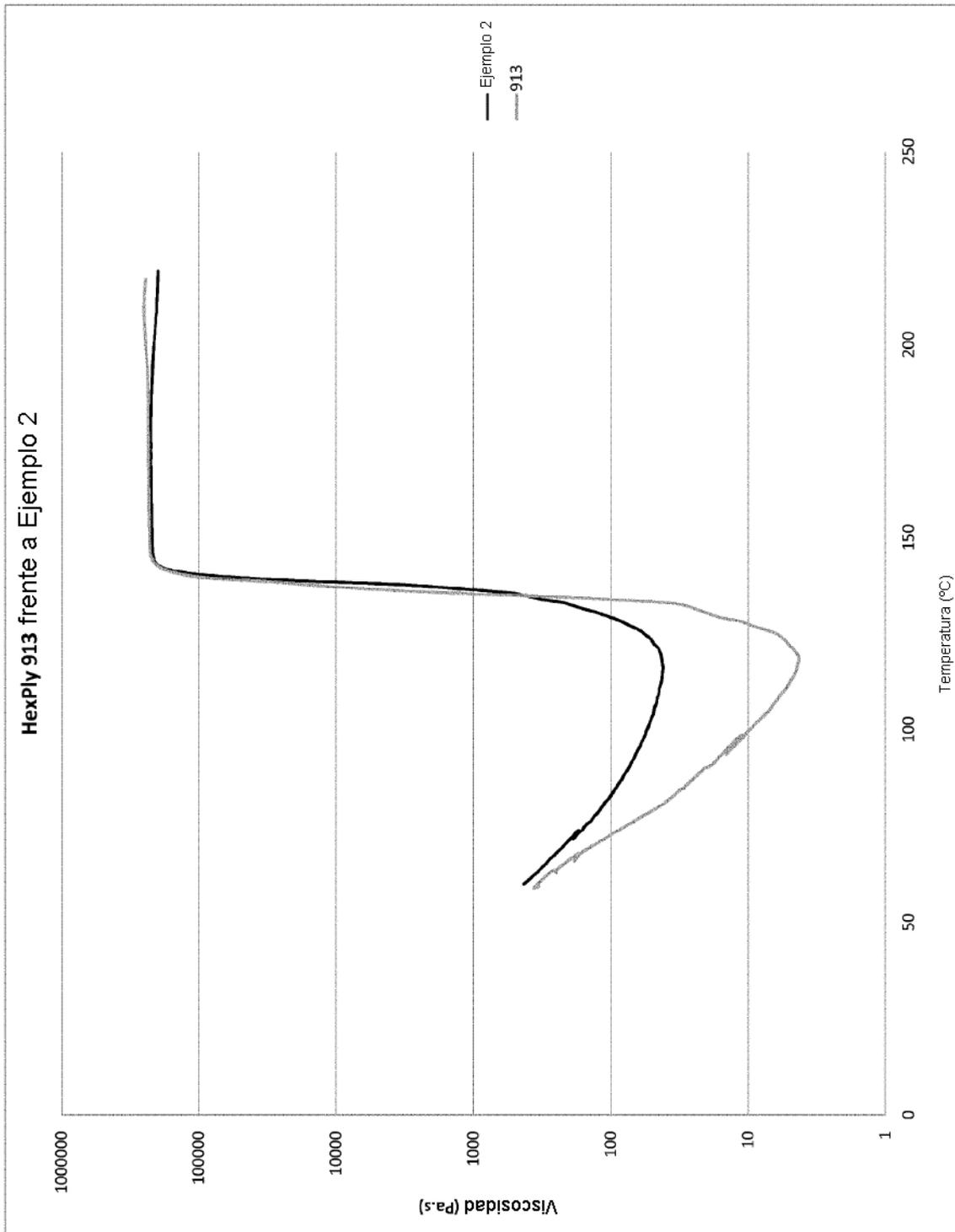


Figura 1