

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 672**

51 Int. Cl.:

C08G 59/32 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2015 PCT/US2015/017409**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15134240**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015 E 15708094 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3114153**

54 Título: **Almacenamiento prolongado a temperatura ambiente de resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

07.03.2014 US 201414200074

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

21.02.2018

73 Titular/es:

HEXCEL CORPORATION (100.0%)

11711 Dublin Boulevard

Dublin, CA 94568, US

72 Inventor/es:

WANG, YEN-SEINE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 655 672 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

Almacenamiento prolongado a temperatura ambiente de resinas epoxídicas

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a resinas epoxídicas y en particular a resinas epoxídicas que se endurecen con materiales termoplásticos. Las resinas epoxídicas endurecidas con termoplásticos se usan para fabricar partes de materiales compuestos de alta realización. Más en particular, la presente invención se refiere a aumentar el tiempo de vida o la vida útil de las resinas epoxídicas cuando se almacenan a temperatura ambiente sin que afecte de manera adversa a la velocidad de curado de las resinas cuando se curan a temperaturas de curado
10 convencionales.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los materiales compuestos constan típicamente de una matriz de resina y fibras de refuerzo como los dos principales constituyentes. Se usan extensamente matrices de resina que contienen una o más resinas epoxídicas como un ingrediente principal. Con frecuencia se requieren los materiales compuestos para realización en entornos de necesidad, tal como en el campo aeroespacial donde los límites físicos y las características de las partes de materiales compuestos son de importancia crítica.

20 Se usa extensamente material compuesto preimpregnado (prepreg) en la fabricación de partes de materiales compuestos. El prepreg es una combinación de resina no curada y refuerzo de fibra, que está en una forma que está lista para moldeado y curado en la parte de material compuesto final. Por preimpregnación del refuerzo de fibra con resina, el fabricante puede controlar cuidadosamente la cantidad y la posición de la resina que se impregna en la red de fibras y asegurar que la resina se distribuye en la red como se desea. Se sabe que la cantidad relativa de fibras y resina en una parte de material compuesto y la distribución de resina en la red de fibras tiene un gran efecto sobre las propiedades estructurales de la parte. El prepreg es un material preferido para uso en la fabricación de partes que soportan carga o partes estructurales y en particular partes estructurales aeroespaciales, tales como alas,
25 fuselajes, mamparas y superficies de control. Es importante que estas partes presenten suficiente resistencia, tolerancia al daño, tenacidad interlaminar a la fractura y otros requerimientos que se establecen de manera rutinaria para esas partes.

30 Los refuerzos de fibras que se usan comúnmente en prepreg aeroespacial son géneros tejidos multidireccionales o cinta unidireccional que contiene fibras que se extienden paralelas entre sí. Las fibras están típicamente en la forma de haces de numerosas fibras individuales o filamentos que se refieren como "cables". También pueden cortarse las fibras o los cables y orientarse de manera aleatoria en la resina para formar un fieltro no tejido. Estas diversas configuraciones de refuerzo de fibras se impregnan con una cantidad cuidadosamente controlada de resina no curada. El prepreg resultante se coloca típicamente entre capas protectoras y se enrolla para almacenamiento o transporte a la instalación de fabricación.

35 El prepreg también puede estar en la forma de cortos segmentos de cinta unidireccional cortada que se orientan de manera aleatoria para formar un fieltro no tejido de cinta unidireccional cortada. Este tipo de prepreg se refiere como un prepreg "cortado cuasi isotrópico". El prepreg cortado cuasi isotrópico es similar al prepreg de fieltro de fibra de no tejido más tradicional, excepto que las longitudes cortas de cinta unidireccional cortada (pequeños fragmentos) se orientan de manera aleatoria en el fieltro en vez de las fibras cortadas.

40 La resistencia a la tracción de un material compuesto curado viene impuesta en gran medida por las propiedades individuales de la fibra de refuerzo y la resina de matriz, así como la interacción entre estos dos componentes. Además, la relación de volumen de fibra-resina es un factor importante. Los materiales compuestos curados que están bajo tensión tienden a fallar por un mecanismo de daño acumulado que surge de múltiples roturas por tracción de los filamentos de fibras individuales situados en los cables de refuerzo. Una vez que los niveles de tensión en la resina adyacente a los extremos de filamentos rotos llegan a ser demasiado grandes, el material compuesto
45 completo puede fallar. Por lo tanto, la resistencia de la fibra, la resistencia de la matriz de resina y la eficacia de la disipación de la tensión en la proximidad de los extremos de filamentos rotos contribuyen todas a la resistencia a la tracción de un material compuesto curado.

50 En muchas aplicaciones es deseable maximizar la propiedad de resistencia a la tracción del material compuesto curado. Sin embargo, los intentos por maximizar la resistencia a la tracción pueden dar como resultado con frecuencia efectos negativos sobre otras propiedades deseables, tales como la realización de compresión y la tolerancia al daño. Además, los intentos para maximizar la resistencia a la tracción pueden tener efectos impredecibles sobre la viscosidad, la adhesividad y el tiempo de vida de la matriz de resina.

55 Un método para aumentar la realización a la tracción y la resistencia al daño del material compuesto es incluir uno o más materiales termoplásticos en la matriz de resina epoxídica. Se ha usado una variedad de diferentes materiales termoplásticos en una variedad de diferentes formas para endurecer las resinas epoxídicas. Por ejemplo, véase la

patente de EE. UU., número 7.754.322.

La patente de EE. UU. 2012088863 describe un componente de resina epoxídica que comprende una resina epoxídica trifuncional y/o resina epoxídica tetrafuncional; un componente termoplástico y un agente de curado que consiste esencialmente en 4,4'-bis(p-aminofenoxi)bifenilo y/o isómeros del mismo.

5 Se usan comúnmente múltiples capas de prepreg para formar partes de material compuesto para aplicaciones estructurales que presenten una estructura laminada. La deslaminación de dichas partes de material compuesto es también un modo de rotura posible. La deslaminación tiene lugar cuando se desunen dos capas. Los factores limitantes del diseño importantes incluyen tanto la energía requerida para iniciar una deslaminación como la energía requerida para que se propague. La iniciación y el crecimiento de una deslaminación se determina con frecuencia examinando la tenacidad a la fractura del Modo I y el Modo II. La tenacidad a la fractura se mide normalmente usando materiales compuestos que presentan una orientación de las fibras unidireccional. La tenacidad a la fractura interlaminar de un material compuesto se cuantifica usando los ensayos G1c (viga en doble voladizo) y G2c (flexión con entalla final). En el Modo I, la rotura de material laminado preagrietado está gobernada por fuerzas de separación y en el Modo II la grieta se propaga por fuerzas de cizallamiento. La tenacidad a la fractura interlaminar G2c se refiere a la capacidad de los materiales laminados para comprimirse cuando se ejerce impacto. Esta propiedad de compresión se mide como la compresión del material laminado después de un impacto designado (CAI, compresión después del impacto, por sus siglas en inglés). Los materiales de prepreg que presentan altas tolerancias al daño también tienden a presentar altos valores de CAI y G2c.

La viscosidad de la resina no curada es un factor importante que debe tenerse en cuenta cuando se forman prepreg o cuando se usa la resina en un procedimiento de moldeo. La viscosidad de la resina debe ser suficientemente baja para asegurar que los componentes de la resina puedan mezclarse completamente y después impregnarse meticulosamente en las fibras de refuerzo. La viscosidad de la resina también debe ser suficientemente alta para asegurar que la resina no fluya en una extensión sustancial durante el almacenamiento o la laminación del prepreg. Las resinas que no presentan viscosidades que satisfagan estos requerimientos básicos no pueden usarse para fabricar prepreg. La viscosidad de la resina no curada debe permanecer dentro de límites aceptables durante el almacenamiento para que la parte de material compuesto curado presente niveles deseados de resistencia y/o tolerancia al daño.

La adherencia o pegajosidad del prepreg no curado se refiere comúnmente como "adhesividad". La adhesividad del prepreg no curado es una consideración importante durante las operaciones de laminación y moldeo. El prepreg con poca o ninguna adhesividad es difícil de conformar en materiales laminados que puedan ser moldeados para formar partes de materiales compuestos. En cambio, el prepreg con demasiada adhesividad puede ser difícil de manipular y también difícil de poner en el molde. Es deseable que el prepreg presente la cantidad adecuada de adhesividad para asegurar una fácil manipulación y buenas características de laminado/moldeo. Es importante que la adhesividad de la resina no curada y el prepreg permanezcan dentro de límites aceptables durante el almacenamiento y la manipulación para asegurar que puedan obtenerse niveles deseados de resistencia y/o tolerancia al daño para un material compuesto curado determinado.

El "tiempo de vida" o la "vida útil" de la resina no curada es la extensión de tiempo que debe estar expuesta la resina a las condiciones ambientales antes de que experimente un grado inaceptable de curado que pueda afectar negativamente a propiedades importantes de la resina tales como viscosidad y adhesividad. El tiempo de vida de la resina epoxídica a temperatura ambiente puede variar extensamente dependiendo de diversos factores, pero se controla principalmente por la formulación de resina que se esté usando y en particular por los tipos y las cantidades de agentes polimerizantes que se incluyan en la resina. El tiempo de vida de la resina debe ser suficientemente largo para permitir el almacenamiento, el transporte, la manipulación normal, las operaciones de laminación y de moldeo que se tienen que realizar sin que la resina experimente niveles de curado inaceptables.

Las cantidades y los tipos de agentes polimerizantes también deben ser tales que la resina no curada pueda curarse según los procedimientos de curado que se usan típicamente para fabricar partes de material compuesto epoxídico endurecido con termoplástico. Los procedimientos de curado típicos para resinas epoxídicas endurecidas con termoplásticos que se usan para fabricar partes estructurales implican calentar a presión a una temperatura de entre 175 °C y 185 °C durante al menos dos horas. Este requerimiento de que la resina no curada presente propiedades de curado adecuadas a temperaturas de curado convencionales presenta un efecto directo sobre la capacidad para prolongar el tiempo de vida a temperatura ambiente de la resina no curada. En general, las resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico actuales, que se curan a aproximadamente 177 °C, presentan una vida útil a temperatura ambiente de un máximo de 2 a 3 semanas.

Sería deseable proporcionar una resina epoxídica endurecida con termoplástico que presente todas las propiedades estructurales que se esperan de dichos sistemas de resinas endurecidas, pero que puedan almacenarse a temperatura ambiente durante periodos de hasta 6 semanas o más y curarse después en condiciones de curado convencionales para esas resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico.

Sumario de la invención

Según la presente invención se proporcionan resinas no curadas que son adecuadas para uso en aplicaciones aeroespaciales donde se requieren altos niveles de resistencia, tolerancia al daño y tenacidad interlaminar. La invención es aplicable a resinas epoxídicas en general y en particular a resinas epoxídicas que se endurecen con uno o más materiales termoplásticos y se curan con un agente de curado de diamina convencional, tal como 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS) y/o 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS).

Se descubrió que usar 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) en vez de 3,3'-DDS o 4,4'-DDS como agente de curado produce una disminución significativa de la reactividad de la resina epoxídica endurecida con termoplástico a temperatura ambiente. Como resultado, la vida útil de las resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico a temperatura ambiente puede prolongarse a 6 semanas o más. Se descubrió además que la baja reactividad a temperatura ambiente de 3-ABOAB no evita el curado adecuado a temperaturas entre 165 °C y 190 °C para formar partes de material compuesto curado que presenten propiedades estructurales acordes con las esperadas para materiales compuestos de resina epoxídica endurecidos con termoplástico.

La presente invención cubre resinas no curadas que incluyen un componente de resina epoxídica hecho de una resina epoxídica trifuncional que puede combinarse con resinas epoxídicas tetrafuncionales y difuncionales. La resina no curada incluye además una cantidad suficiente de 3-ABOAB como agente de curado como se describe en la reivindicación 1 de manera que la liberación de calor de la resina no curada permanezca sustancialmente constante durante un periodo de hasta 6 semanas cuando dicha resina no curada se almacena a temperatura ambiente. La resina no curada preferida incluye un componente termoplástico. La invención también cubre la resina no curada junto con un refuerzo de fibra, así como las combinaciones curadas de resina y refuerzo de fibra que son adecuadas para uso como al menos parte de una estructura principal de un avión.

El prepreg y los métodos para preparar prepreg usando resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico curadas con 3-ABOAB son parte también de la presente invención. El prepreg es adecuado para uso en la fabricación de partes de material compuesto curado que son adecuadas para uso como al menos parte de una estructura principal de un avión.

Las características ya descritas y otras muchas características y ventajas concomitantes de la presente invención llegarán a entenderse mejor por referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considere junto con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva de un avión, que representa estructuras del avión principales ilustrativas que pueden fabricarse usando materiales compuestos según la presente invención.

La figura 2 es una vista parcial de un aspa de rotor de helicóptero que representa estructuras de avión principales ilustrativas que pueden fabricarse usando materiales compuestos según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

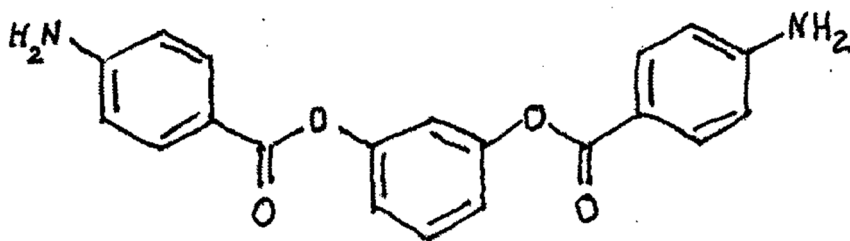
Las composiciones de resina no curada según la presente invención pueden usarse en una amplia variedad de situaciones donde se desee una resina epoxídica, preferiblemente una que sea endurecida con termoplástico. Aunque las composiciones de resina epoxídica no curadas pueden usarse solas, las composiciones se combinan en general con un soporte fibroso para formar materiales compuestos. Los materiales compuestos pueden estar en la forma de un prepreg, prepreg parcialmente curado o una parte final completamente curada.

Aunque los materiales compuestos pueden usarse para cualquier fin deseado, se usan preferiblemente en vehículos aeroespaciales y son preferidos en particular para uso en aviación civil y militar. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden usarse para fabricar estructuras de aviones no principales (secundarias). Sin embargo, el uso preferido del material compuesto es para aplicaciones estructurales, tales como estructuras de aviones principales. Las estructuras o partes de aviones principales son esos elementos de aviones o helicópteros que experimentan una tensión significativa durante el vuelo y que son esenciales para que el avión mantenga el vuelo controlado. Los materiales compuestos también pueden usarse para otras aplicaciones estructurales para fabricar partes que soportan carga y estructuras en general.

La figura 1 representa un avión en 10 que incluye una serie de estructuras y partes principales del avión, ilustrativas, que pueden fabricarse usando materiales compuestos según la presente invención. Las partes o estructuras principales ilustrativas incluyen el ala 12, el fuselaje 14 y el montaje 16 de la cola. El ala 12 incluye una serie de partes principales del avión ilustrativas, tales como los alerones 18, el borde 20 de ataque, los slats 22 de las alas, los spoilers 24, el borde 26 de salida y los flaps 28 del borde de salida. El empenaje 16 de cola también incluye una serie de partes principales ilustrativas, tales como el timón 30 de dirección, la deriva 32, el estabilizador 34 horizontal, timones 36 de profundidad y la cola 38. La figura 2 representa las porciones terminales externas de un aspa 40 de rotor de helicóptero que incluye un larguero 42 y la superficie 44 externa como estructuras principales de los aviones. Otras estructuras principales ilustrativas de los aviones incluyen los largueros de las alas y varias bridas, clips y conectores que conectan partes principales entre sí para formar estructuras principales.

La resina no curada y los materiales compuestos preimpregnados (pregreg) de la presente invención pueden usarse como recambios para resina no curada y/o pregreg existentes que se estén usando para formar partes de materiales compuestos en la industria aeroespacial y en cualquier otra aplicación estructural donde se requiera alta resistencia y tolerancia al daño. La invención implica sustituir las formulaciones de resina de la presente invención en vez de las resinas existentes que se estén usando para fabricar pregreg. De acuerdo con esto, las formulaciones de resina de la presente invención son adecuadas para uso en cualquier procedimiento de fabricación y curado de pregreg convencional que sea adecuado para resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico.

Los materiales compuestos preimpregnados según la presente invención constan de fibras de refuerzo y una matriz de resina no curada. Las fibras de refuerzo pueden estar en cualquiera de las configuraciones de fibras convencionales que se usan en la industria de pregreg. La matriz de resina no curada puede incluir una o más resinas epoxídicas que sean difuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales. Se prefiere que el componente de resina epoxídica de la resina no curada incluya una resina epoxídica trifuncional. El componente de resina epoxídica también puede incluir una o más resinas epoxídicas tetrafuncionales y o una o más resinas epoxídicas difuncionales. Los componentes de resinas epoxídicas preferidos son los que incluyen resina epoxídica difuncional, resina epoxídica trifuncional y resina epoxídica tetrafuncional. La resina no curada incluye preferiblemente además un componente termoplástico. Como una característica de la invención, se usa 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) como agente de curado. La estructura química para 3-ABOAB se explica a continuación.



Como se discutirá con detalle a continuación, la presente invención implica el descubrimiento de que el uso de 3-ABOAB para curar resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico permite que se almacene la resina a temperatura ambiente durante periodos de tiempo relativamente largos sin afectar negativamente a la capacidad de la resina para curarse a temperaturas de curado convencionales de entre 165 °C y 190 °C.

El componente de resina epoxídica consta preferiblemente de una o más resinas epoxídicas trifuncionales. El componente de resina epoxídica también puede incluir resinas epoxídicas tetrafuncionales y o resinas epoxídicas difuncionales. Se prefiere una combinación de resinas epoxídicas trifuncionales, tetrafuncionales y difuncionales. Las resinas epoxídicas multifuncionales pueden ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas o heterocíclicas. Las resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en: epoxinovolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído; glicidil éteres de dioles dialifáticos; diglicidil éter; dietilenglicol diglicidil éter; resinas epoxídicas aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas; glicidilaminas aromáticas; glicidilimidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de los mismos. El componente de resina epoxídica debería constituir del 40 al 65 por ciento en peso de la resina de matriz.

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

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

Una resina epoxídica trifuncional preferida es triglicidil-meta-aminofenol. El triglicidil-meta-aminofenol está

comercialmente disponible en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con los nombres comerciales Araldite MY0600 o MY0610 y de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con el nombre comercial ELM-120.

5 Ejemplos adicionales de resina epoxídica multifuncional adecuada incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM disponible comercialmente como Araldite MY720 y MY721 de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) o ELM 434 de Sumitomo), triglicidil éter de para-aminofenol (disponible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 de Huntsman Advanced Materials), resinas epoxídicas a base de dicitropentadieno tales como Tactix 556 (comercialmente disponibles en Huntsman Advanced Materials), resina epoxídica a base de tris-(hidroxilfenilo) y metano tales como Tactix 742 (comercialmente disponible en Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas incluyen DEN 438 (de Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials). TGDDM (MY720 o MY721) es una resina epoxídica tetrafuncional preferida.

15 La resina epoxídica difuncional, cuando se usa en el componente de resina, puede ser cualquier resina epoxídica difuncional adecuada. Se entenderá que esto incluye cualquier resina epoxídica adecuada que tenga dos grupos funcionales epoxi. La resina epoxídica difuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica o heterocíclica.

20 Las resinas epoxídicas difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en: diglicidil éter de Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromado), epoxinovolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, Epikote, Epon, resinas epoxídicas aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de los mismos. La resina epoxídica difuncional se selecciona preferiblemente de diglicidil éter de Bisfenol F, diglicidil éter de Bisfenol A, diglicidil dihidroxinaftaleno o cualquier combinación de los mismos. Lo más preferido es diglicidil éter de Bisfenol F. El diglicidil éter de Bisfenol F está comercialmente disponible en Huntsman Advanced Materials (Brewster, NY) con los nombres comerciales Araldite GY281 y GY285.

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

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

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

40 Se prefiere la poliétersulfona (PES) para uso como componente termoplástico soluble. La PES se vende con el nombre comercial Sumikaexcel 5003P, que está comercialmente disponible en Sumitomo Chemicals. Alternativas a 5003P son poliéteresulfona 105RP o VW-10200RP de Solvay o calidades que no terminan en hidroxilo tales como Solvay 1054P (Solvay Advanced Polymers-Greenville, SC). El peso molecular de 5003P y VW-10200RP es 46 500 g/mol. La poliéterimida está disponible en General Electric (Pittsfield, MA) con el nombre comercial ULTEM 1000P. Se prefiere que la matriz de resina no curada incluya de 10 a 20 por ciento en peso del material termoplástico soluble. Se prefiere más una matriz de resina no curada que contenga de 12 a 18 por ciento en peso de material termoplástico soluble. Lo más preferido son matrices de resina que contienen de 13 a 15 por ciento en peso de material termoplástico soluble.

45 El componente termoplástico también incluye preferiblemente partículas termoplásticas insolubles. Estas partículas no se disuelven durante el procedimiento de curado y permanecen en las zonas entrecapa del material compuesto curado. La cantidad de partículas insolubles en la matriz de resina no curada es preferiblemente del 5 al 30 por ciento en peso. Son más preferidas las matrices de resina que contienen del 6 al 18 por ciento en peso de partículas insolubles. Lo más preferido son las matrices de resina que contienen del 8 al 14 por ciento en peso de partículas insolubles.

50 Ejemplos de partículas de termoplástico adecuadas incluyen partículas de poliamidoimida (PAI) y partículas de poliamida (PA). Las partículas termoplásticas presentan temperaturas de transición vítrea (T_g) que están por encima de la temperatura ambiente (22 °C). Se prefieren partículas de poliamida.

55 Las partículas de poliamida se presentan en varias calidades que difieren en la poliamida o las poliamidas particulares presentes en la partícula y el peso molecular y las características poliméricas de los polímeros y

copolímeros de poliamida, tales como el grado de cristalinidad. Se prefiere que las partículas de poliamida presenten un módulo de Young de entre 1035 MPa y 2760 MPa (150 ksi y 400 ksi).

Las partículas de poliamida adecuadas contienen poliamida 6 (caprolactama - PA6), poliamida 12 (lauro lactama - PA12), poliamida 11 y copolímeros de estas poliamidas. Las partículas deberían tener tamaños de partícula por debajo de 100 micrómetros. Se prefiere que las partículas oscilen en tamaño de 5 micrómetros a 60 micrómetros y más preferiblemente de 5 micrómetros a 30 micrómetros. Las partículas deberían ser sustancialmente esféricas. Las partículas pueden fabricarse por polimerización aniónica según la solicitud de patente internacional PCT WO2006/051222, por coextrusión, polimerización por precipitación, polimerización en emulsión o por molienda criogénica. Las partículas de poliamida adecuadas están comercialmente disponibles en Arkema de Francia con los nombres comerciales Orgasol y Rilsan.

Orgasol 1002 D NAT1 es una partícula de poliamida ilustrativa. Orgasol 1002 D NAT1 consta de 100 % de PA6. El módulo de Young de partículas de Orgasol 1002 D NAT1 es aproximadamente 2070 MPa (300 ksi). Las partículas que tienen un grado de cristalinidad igual al 51 %, una temperatura de transición vítrea (T_g) de 26 °C, una densidad de 1,15 (ISO 1183), un peso molecular de 60 200 (g/mol) con un punto de fusión de 217 °C y un tamaño de partícula promedio de 20 micrómetros. Otro ejemplo de partícula rígida adecuada es Orgasol 3202 D Nat 1 que contiene partículas de copolímero de PA6/PA12 (80 % de PA6 y 20 % de PA12) con un grado de cristalinidad igual al 43 %, una T_g de 29 °C, una densidad de 1,09 (ISO 1183), un peso molecular de 60 800 (g/mol) y una viscosidad de la solución de 1,01. Las partículas de copolímero de poliamida en Orgasol 3202 D Nat 1 presentan un tamaño de partícula promedio de 20 micrómetros y un punto de fusión de 194 °C.

Otras partículas de poliamida ilustrativas incluyen GRILAMID TR55 y TR90, que están ambas disponibles en EMS Chemie AG (Sumter, Carolina del sur). GRILAMID TR55 es una poliamida que tiene una cadena principal de polímero alifática, cicloalifática y aromática. La TR55 presenta una T_g de aproximadamente 160 °C y un módulo de aproximadamente 2208 MPa (320 ksi). La TR 90 es una poliamida que tiene una cadena principal de polímero alifática y cicloalifática. La TR90 presenta una T_g de aproximadamente 155 °C y un módulo de aproximadamente 1587 MPa (230 ksi). Otras partículas de poliamida adecuadas incluyen partículas de PA11 que son vendidas por Arkema con el nombre comercial Rilsan PA11. Más partículas de poliamida adecuadas incluyen partículas de PA12 que tienen un tamaño de partícula promedio de 10 micrómetros y que son vendidas por KOBO Products (South Plainfield, Nueva Jersey) con el nombre comercial SP10L.

Se prefiere que la resina no curada incluya partículas de PA y que la cantidad de partículas de PA esté en el intervalo del 3 al 15 por ciento en peso de la matriz de resina total. Son más preferidas cantidades de partículas de PA en el intervalo del 8-13 por ciento en peso. Se prefiere que se usen mezclas de diferentes tipos de partículas de PA. Por ejemplo, las mezclas de partículas de PA12 y partículas de PA11 es una mezcla preferida de partículas de PA.

Las partículas de PAI adecuadas están disponibles comercialmente como TORLON 4000T o TORLON 4000TF de Solvay Advanced Polymers (Alpharetta, GA). El tamaño de partícula promedio oscila para las partículas de PAI de 8 micrómetros a 20 micrómetros. Las partículas de PAI presentan un módulo de Young de aproximadamente 4140 MPa (600 ksi). La matriz de resina, si se desea, puede incluir partículas de PAI en cantidades hasta el 15 por ciento en peso de la matriz de resina total.

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

Las partículas de poliuretano que contienen una cantidad pequeña (menor que el 5 por ciento en peso) de sílice son un tipo preferido de partícula elástica. Las partículas de poliuretano que están disponibles en Aston Chemicals (Aylesbury, R. U.) con el nombre comercial SUNPU -170 son un tipo preferido de partícula de poliuretano. SUNPU-170 consta de HDI/polímero cruzado de trimetilol hexillactona y sílice. Las partículas contienen aproximadamente el 95 al 99 por ciento en peso de polímero de uretano y el 1 al 5 por ciento en peso de sílice. Las partículas son microesferas que oscilan en diámetro de 5 micrómetros a 20 micrómetros. Las partículas de poliuretano adecuadas están también disponibles en Kobo Products (South Plainfield, NJ) con el nombre comercial BPD-500, BP-500T y BP-500W. Estas partículas también constan de HDI/polímero cruzado de trimetilol hexillactona y sílice. Las partículas son también microesferas que oscilan en tamaño de 10 micrómetros a 15 micrómetros. Las microesferas de BPD-500 contienen del 1 al 3 por ciento en peso de sílice y del 97 al 99 por ciento en peso de poliuretano. Las partículas constituidas por caucho de acrilonitrilo butadieno, tales como HYCAR 1472 (disponibles en B.F. Goodrich), también son partículas elásticas adecuadas.

Los tamaños de partícula y las cantidades relativas de las partículas termoplásticas y partículas elásticas insolubles se seleccionan de manera que no sean solamente los niveles deseados de OHC, CAI, G1c y G2c conseguidos, sino también de manera que la viscosidad de la composición de resina epoxídica esté dentro de un intervalo que sea

adecuado para la preparación de prepreg. Se prefiere que la viscosidad de la resina sea la misma que la viscosidad de las resinas endurecidas de alta realización existentes que se usan actualmente en la industria aeroespacial para fabricar prepreg incluyendo prepreg cortado cuasi isotrópico. Para conseguir la combinación deseada de propiedades de la resina no curada y propiedades del material compuesto curado según la presente invención, puede ser necesario combinar dos o más de los materiales termoplásticos ya descritos para proporcionar un componente termoplástico que contenga más de un tipo de partícula termoplástica insoluble.

No se espera que la cantidad y el tipo de materiales termoplásticos que constituyen el componente termoplástico tengan ningún efecto significativo sobre las propiedades de liberación de calor de la resina no curada durante el almacenamiento a temperatura ambiente cuando se usa 3-ABOAB como agente polimerizante. Además, no se espera que el uso de varios tipos y cantidades de resinas epoxídicas adecuadas tenga un efecto significativo sobre las propiedades de liberación de calor cuando se usa 3-ABOAB como agente polimerizante.

Como una característica de la presente invención, se cura la resina epoxídica endurecida con termoplástico usando 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) como el agente de curado. Los agentes polimerizantes descritos en la publicación de patente internacional PCT WO2011/083329, en particular agente de curado I, no son adecuados debido a que son demasiado reactivos a temperatura ambiente para producir una resina epoxídica que tenga una vida útil de 6 semanas a temperatura ambiente.

Puede sintetizarse 3-ABOAB usando procedimientos químicos conocidos para fabricar norbornanodiaminas (NBDA) o puede adquirirse comercialmente de suministradores químicos, tales como Mitsui Chemicals America, Inc., con el nombre comercial 13p-BABB.

La cantidad de 3-ABOAB incluida la resina no curada dependerá de la cantidad y el tipo de resinas epoxídicas presentes en la resina no curada. La cantidad de 3-ABOAB debería ser suficiente para asegurar el curado completo de la resina no curada mientras que al mismo tiempo se mantiene la liberación de calor de la resina a un nivel constante y relativamente bajo durante al menos 6 semanas después de que se prepare la resina. Esta cantidad puede calcularse basándose en la funcionalidad y la cantidad de cada resina epoxídica en la formulación. La relación estequiométrica entre 3-ABOAB y la(s) resina(s) epoxídica(s) del componente epoxídico debería estar entre 0,65:1,0 y 0,95:1.

La cantidad de 3-ABOAB necesaria para proporcionar un curado completo a temperaturas entre 165 °C y 190 °C estará en general entre el 15 y el 45 por ciento en peso de la resina total no curada y dependerá de la funcionalidad y las cantidades de resinas epoxídicas en el componente epoxídico y los límites de la relación estequiométrica de 3-ABOAB:resina epoxídica como se explicó anteriormente. Mantener la cantidad de 3-ABOAB dentro de los límites de la relación estequiométrica anterior también asegura que la liberación de calor permanezca baja y constante durante el almacenamiento de la resina durante al menos 6 semanas a temperatura ambiente. El agente polimerizante de 3-ABOAB se añade a las resinas epoxídicas de la misma manera que otros agentes de curado convencionales, tales como 3,3'-DDS o 4,4'-DDS. Se incorpora 3-ABOAB preferiblemente en la resina no curada al mismo tiempo que las partículas termoplásticas insolubles.

Se prefiere que el único agente polimerizante presente en la resina no curada sea 3-ABOAB. El uso de catalizadores, aceleradores u otros compuestos que puedan aumentar la reactividad a temperatura ambiente de la resina no curada no es adecuado. No más del 5 por ciento en peso del peso total de la resina no curada debería estar en la forma de un agente polimerizante distinto de 3-ABOAB. Preferiblemente, no más del 2 por ciento en peso del peso total de la resina no curada debería estar en la forma de un agente polimerizante distinto de 3-ABOAB.

La resina no curada también puede incluir ingredientes adicionales, tales como potenciadoras o agentes de modificación de la realización y polímeros termoplásticos adicionales siempre que no afecten perjudicialmente a la viscosidad, la adhesividad y la vida del prepreg o la resistencia, tolerancia al daño y resistencia a los disolventes de la parte de material compuesto curado. Los agentes potenciadores o modificadores de la realización, por ejemplo, pueden seleccionarse de flexibilizadores, polímeros termoplásticos adicionales, cauchos de núcleo-envoltura, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/tintes, absorbentes UV, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad. Los polímeros termoplásticos adicionales adecuados incluyen cualquiera de lo siguiente, solos o en combinación: poliéter étersulfona (PEES), poliifenilsulfona, poliimida, aramida, poliéster, policetona, poliéterétercetona (PEEK), poliurea, poliaryl éter, poli(sulfuros de arilo), policarbonatos, poli(óxido de fenileno) (PPO, por sus siglas en inglés) y PPO modificado.

Las cargas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de lo siguiente solo o en combinación: sílices, alúminas, titanía, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio.

Las partículas conductoras adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen cualquiera de lo siguiente solo o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, calidades conductoras de carbón, buckminsterfullereno, partículas de carbón, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. También se pueden usar cargas recubiertas de metal, por ejemplo, partículas de carbono recubiertas de níquel y partículas de cobre recubiertas de plata.

La resina no curada puede incluir, si se desea, una resina polimérica termoestable no epoxídica adicional. Una vez

curada, no es adecuada una resina termoestable para fusión y remodelado. Los materiales de resina termoestable no epoxídica, adecuados, para la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas de fenol formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (Melamina), bismaleimida, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de éster cianato, polímeros epoxídicos o cualquier combinación de los mismos. La resina termoestable se selecciona preferiblemente de resinas epoxídicas, resinas de éster de cianato, bismaleimida, éster vinílico, benzoxazina y resinas fenólicas. Si se desea, la matriz puede incluir resinas más adecuadas que contengan grupos fenólicos, tales como resinas a base de resorcinol y resinas formadas por polimerización catiónica, tales como copolímeros de DCPD - fenol. Más resinas adecuadas adicionales son resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído. La cantidad de dichas resinas termoestables no epoxídicas debería estar limitada al 10 por ciento en peso o menos basándose en el peso total del componente epoxídico.

La resina no curada se fabrica según el procedimiento de matriz de prepreg habitual. En general, las diversas resinas epoxídicas se mezclan a temperatura ambiente para formar una mezcla de resinas a la que se añade cualquier porción termoplástica soluble del componente termoplástico. Esta mezcla se calienta después a una temperatura por encima del punto de fusión del termoplástico o de los termoplásticos solubles durante un tiempo suficiente para fundir sustancialmente el termoplástico o los termoplásticos. La mezcla se enfría después a temperatura ambiente o inferior y la porción de partículas termoplásticas insolubles del componente termoplástico, agente de curado y otros aditivos, si hay, se mezclan después en la resina para formar la resina no curada final que se almacena, como está a temperatura ambiente, o se impregna en un refuerzo de fibra y se almacena a temperatura ambiente como un prepreg.

La resina no curada se aplica al refuerzo fibroso según cualquiera de las técnicas de fabricación conocidas de prepreg. El refuerzo fibroso puede estar totalmente o parcialmente impregnado con la resina no curada. En una realización alternativa, la resina no curada puede aplicarse al refuerzo fibroso de la fibra como una película o capa separada, que está próxima a, y en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. El prepreg se cubre típicamente por ambos lados con una película protectora y se enrolla para almacenamiento y transporte a temperaturas que se mantienen típicamente muy por debajo de la temperatura ambiente para evitar el curado prematuro. Puede usarse cualquiera de los otros procedimientos de fabricación de prepreg y sistemas de almacenamiento/transporte, si se desea.

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

El refuerzo fibroso puede comprender fibras rotas (es decir, rotura por estiramiento) o discontinuas de manera selectiva o fibras continuas. El uso de fibras rotas o discontinuas de manera selectiva puede facilitar la laminación del material compuesto previamente a que esté curado completamente y mejore su capacidad para ser conformado. El refuerzo fibroso puede estar en una forma de estructura textil tejida, no rizada, no tejida, unidireccional o multiaxial, tal como prepreg cortado cuasi isotrópico. La forma tejida puede seleccionarse de un estilo de tejido sencillo, satinado o sargado. Las formas no rizada y multiaxial pueden presentar una serie de pliegues y orientaciones de la fibra. Dichos estilos y formas son conocidos en el campo de los refuerzos de materiales compuestos y están comercialmente disponibles en una serie de compañías, incluyendo Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

El prepreg puede estar en la forma de cinta continua, towpreg, banda o longitudes cortadas (pueden llevarse a cabo operaciones de corte y hendidura en cualquier punto después de la impregnación). El prepreg puede ser un adhesivo o película de revestimiento y puede tener portadores embebidos adicionalmente en varias formas tanto tejidas como de punto como no tejidas. El prepreg puede estar completamente o sólo parcialmente impregnado, por ejemplo, para facilitar la eliminación de aire durante el curado.

Una resina no curada ilustrativa consta de desde el 50 al 70 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol y 30 a 50 por ciento en peso de 3-ABOAB. Una resina no curada preferida consta de desde el 55 al 62 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol y 38 a 45 por ciento en peso de 3-ABOAB.

Otra resina no curada ilustrativa consta de desde el 30 al 50 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); del 9 al 15 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); del 5 al 15 por ciento en peso de partículas de poliamida (partícula termoplástica insoluble) y del 30 al 50 por ciento en peso de 3-ABOAB (agente de curado). Preferiblemente, las partículas de poliamida son una mezcla de partículas de Nylon-12 (SP10L) y partículas de Nylon-11 (Rilsan11). Una resina no curada preferida consta de desde el 38 al 45 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); del 10 al 14 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); del 5 al 8 por ciento en peso de partículas de poliamida PA 12; del 3 al 6 por ciento en peso de partículas de PA 11 y del 33 al 37 por ciento en peso de 3-ABOAB (agente de curado).

Otras resinas no curadas ilustrativas constan de desde el 21 al 27 por ciento en peso de triglicidil-*p*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); del 21 al 27 por ciento en peso de resina epoxídica difuncional; del 9 al 14 por ciento

5 en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); del 5 al 15 por ciento en peso de partículas de poliamida (partículas insolubles de termoplástico) y del 25 al 35 por ciento en peso de 3-ABOAB (agente de curado). Una resina no curada preferida consta de desde el 23 al 25 por ciento en peso de triglicidil-*p*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); del 23 al 25 por ciento en peso de resina epoxídica difuncional; del 10 al 12 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); del 5 al 8 por ciento en peso de partículas de poliamida de PA 12; del 3 al 6 por ciento en peso de partículas de PA 11 y del 28 al 32 por ciento en peso de 3-ABOAB (agente de curado).

10 Otra resina no curada ilustrativa consta de desde el 20 al 27 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); del 8 al 12 por ciento en peso de resina epoxídica tetrafuncional; del 14 al 18 por ciento en peso de resina epoxídica difuncional; del 12 al 16 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); del 5 al 15 por ciento en peso de partículas de poliamida (partícula insoluble de termoplástico) y del 20 al 30 por ciento en peso de 3-ABOAB (agente de curado). Preferiblemente, las partículas de poliamida son una mezcla de partículas de nylon -12 (SP10L) y partículas de nylon-11 (Rilsan11). Una resina no curada preferida consta de desde el 22 al 26 por ciento en peso de triglicidil-*m*-aminofenol (resina epoxídica trifuncional); del 9 al 11 por ciento en peso de resina epoxídica tetrafuncional; del 15 al 17 por ciento en peso de resina epoxídica difuncional; del 13 al 16 por ciento en peso de poliétersulfona (termoplástico soluble); del 5 al 8 por ciento en peso de partículas de poliamida PA 12; del 3 al 6 por ciento en peso de partículas de PA 11 y del 33 al 37 por ciento en peso de 3-ABOAB (agente de curado).

20 El prepreg puede moldearse usando cualquiera de las técnicas habituales usadas para conformar partes de material compuesto. Típicamente se ponen una o más capas de prepreg en un molde adecuado y se curan para conformar la parte de material compuesto final. El prepreg de la invención puede curarse totalmente o parcialmente usando cualquier condición adecuada de temperatura, presión y tiempo conocida en la técnica. Típicamente, el prepreg se curará en un autoclave a temperaturas de entre 165 °C y 190 °C, siendo preferidas temperaturas de curado del orden de 175 °C y 180 °C. El material compuesto no curado también puede curarse usando un método seleccionado de radiación UV-visible, radiación de microondas, haz de electrones, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

25 Las partes de materiales compuestos hechas del prepreg mejorado de la presente invención encontrarán aplicación en la fabricación de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales principales y secundarias (alas, fuselajes, mamparos y similares), pero también serán útiles para otras aplicaciones estructurales de alta realización en las industrias del automóvil, el ferrocarril, marina y energética en el caso de que se requiera alta resistencia a la tracción, resistencia comprensiva, tenacidad interlaminar a la fractura y resistencia al daño por impacto.

30 Se descubrió que las resinas curadas con 3-ABOAB según la presente invención son relativamente no reactivas a temperatura ambiente mientras que aún son adecuadas para curado según procedimientos de curado convencionales para resinas epoxídicas endurecidas con termoplástico.

35 El término "no curado", cuando se usa en la presente memoria en relación a prepreg, resina de matriz o material compuesto, se destina a cubrir resinas que no han experimentado ninguna reacción de curado sustancial, tal como procedimientos de curado en fase B u otros procedimientos de curado parciales. Por ejemplo, después de almacenamiento a temperatura ambiente durante cualquier periodo de tiempo determinado, se considera que una resina no está curada si la extensión de la reacción (α) de la resina es menor que el 5 %. La extensión de la reacción también se refiere como el "grado de reacción". La extensión de la reacción de una resina se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) para determinar la liberación (ΔH_0) de calor residual de la resina inmediatamente después de la preparación (tiempo = 0) y determinar después la liberación de calor residual (ΔH_R) después de un cierto tiempo de exposición a temperatura ambiente. La extensión de la reacción se calcula como $\alpha = (1 - \Delta H_R / \Delta H_0) \times 100$. Según la invención, un tiempo de vida o vida útil de 6 semanas a temperatura ambiente significa que la resina no curada permanece no curada después de almacenamiento a temperatura ambiente durante 6 semanas de manera que la extensión de la reacción es menor que el 5 %. El término "completamente curado" significa que la extensión de la reacción es de más del 95 %.

45 Para los fines de esta memoria descriptiva, se considera que temperatura ambiente es cualquier temperatura entre 15 °C y 24 °C. Típicamente, la resina no curada se almacenará a temperaturas de entre 18 °C y 24 °C.

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

50 Ejemplo 1

Se explica una formulación de resina no curada ilustrativa según la presente invención en la tabla 1. Se preparó una resina no curada mezclando el ingrediente de resina epoxídica a temperatura ambiente (22 °C) con 3-ABOAB como agente de curado. Se mezclaron los dos ingredientes cuidadosamente para formar la resina no curada.

Tabla 1

| 1 (% en peso) | Ingrediente |
|---------------|--|
| 58,26 | Metal-glicidilamina trifuncional (MY0600) |
| 41,74 | 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) |

La resina no curada presentó una viscosidad que era adecuada para uso en fabricación de prepreg. Cuando se impregnó en un refuerzo de fibra, el prepreg resultante tuvo propiedades de adhesividad que eran aceptables para uso en la conformación de artículos para moldeado. El prepreg ilustrativo puede prepararse impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con la formulación de resina de la tabla 1. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para fabricar un prepreg en que la resina de matriz asciende a aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso de prepreg total no curado y el peso de área de fibra es aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gmc). Pueden prepararse varios laminados de prepreg usando procedimientos de fabricación habituales de prepreg. Los prepreg son curados en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas y se espera que presenten la resistencia y la tolerancia al daño que sean adecuadas para uso en estructuras principales aeroespaciales.

Se llevó a cabo calorimetría diferencial de barrido (DSC) en la formulación de resina de la tabla 1 para determinar la extensión de la reacción después de que se almacenara la resina a temperatura ambiente (22 °C) durante 6 semanas. Se llevó a cabo ensayo por DSC en una resina preparada inicialmente para determinar ΔH_0 . Se determinó ΔH_R después de almacenamiento a temperatura ambiente durante 6 semanas. El ensayo DSC se realizó en muestras de resina de 5 mg usando un calorímetro TA Instruments Q2000. Se llevó a cabo el ensayo DSC durante un intervalo de temperatura de -60 °C a 350 °C a una velocidad de gradiente de 10°C por minuto. La resina no curada permaneció no curada durante la duración de 6 semanas del ensayo. La extensión de la reacción de la resina después del periodo de 6 semanas fue menor que el 5 %. Después del periodo de ensayo de 6 semanas, se curó la muestra de resina no curada a 177 °C durante 2 horas a presión atmosférica. El grado de reactividad después del curado fue mayor que el 95 %, que indica que la resina se curó completamente.

Ejemplo 2

Se explica otra formulación de resina ilustrativa según la presente invención en la tabla 2. La resina no curada se preparó mezclando el ingrediente epoxídico a temperatura ambiente con la poliétersulfona para formar una mezcla de resina que se calentó a 120 °C durante 60 minutos para disolver completamente la poliétersulfona. La mezcla se enfrió a 80 °C y se añadió el resto de los ingredientes (partículas de poliamida y agente de curado de 3-ABOAB) y se mezcló cuidadosamente para formar la resina no curada.

Tabla 2

| 2 (% en peso) | Ingrediente |
|---------------|--|
| 41,94 | Meta-glicidilamina trifuncional (MY0610) |
| 12,20 | Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P)) |
| 6,25 | Partículas de poliamida 12 (SP10L) |
| 4,75 | Partículas de poliamida 11 (Rilsan PA11) |
| 34,9 | 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) |

Se ensayó la formulación de resina usando el mismo procedimiento de ensayo DSC que en el ejemplo 1. Después de 6 semanas, el grado de reactividad de la resina no curada fue esencialmente el 0 %. Después de curar a 177 °C durante 2 horas a presión atmosférica, el grado de reactividad fue mayor del 95 % que confirmó que la resina había sido curada completamente. Las resinas no curadas presentaron una viscosidad que era adecuada para uso en fabricación de prepreg. Cuando se impregna en un refuerzo de fibras, el prepreg resultante tendrá propiedades de adhesividad que son aceptables para uso en la conformación de artículos para moldeado. El prepreg ilustrativo puede prepararse impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con las formulaciones de

5 resina de la tabla 2. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para fabricar un prepreg en el que la resina de matriz asciende a aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso de prepreg no curado total y el peso de área de fibra es aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gmc). Pueden prepararse varios laminados de prepreg usando procedimientos de fabricación de prepreg habituales. Los prepregs se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas y se espera que presenten la resistencia y la tolerancia al daño que sean adecuadas para uso en estructuras principales aeroespaciales.

Ejemplo 3

10 Se explica otra formulación de resina ilustrativa según la presente invención en la tabla 3. La resina no curada se preparó mezclando los ingredientes epoxídicos a una temperatura ambiente con la poliétersulfona (PES) para formar una mezcla de resinas que se calentó a 120 °C durante 60 minutos para disolver completamente la PES. Se enfrió la mezcla a 80 °C y se añadieron las partículas de poliamida y agente de curado 3-ABOAB y se mezclaron cuidadosamente para formar la resina no curada.

Tabla 3

| 3 (% en peso) | Ingrediente |
|---------------|--|
| 23,86 | Para-glicidilamina trifuncional (MY0510) |
| 23,86 | Resina epoxídica difuncional (Bisfenol F) (GY282) |
| 11,3 | Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P) |
| 6,25 | Partículas de poliamida 12 (SP10L) |
| 4,75 | Partículas de poliamida 11 (Rilsan PA11) |
| 30,00 | 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) |

15 Se ensayó la formulación de resina usando el mismo procedimiento de ensayo DSC que en el ejemplo 1. Después de 6 semanas, el grado de reactividad de la resina no curada fue esencialmente el 0 %. Después de curar a 177 °C durante 2 horas a presión atmosférica, el grado de reactividad fue mayor que el 95 %. La resina no curada presentó una viscosidad que era adecuada para uso en la preparación de prepreg. Cuando se impregnó en un refuerzo de fibra, el prepreg resultante tuvo propiedades de adhesividad que eran aceptables para uso en la conformación de artículos para moldeado. Puede prepararse prepreg ilustrativo impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con las formulaciones de resina de la tabla 3. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para fabricar un prepreg en el que la resina de matriz asciende a aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso de prepreg no curado total y el peso de área de fibra es aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gmc). Pueden prepararse diversos laminados de prepreg usando procedimientos de fabricación de prepreg habituales. Los prepreg se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas y se espera que presente la resistencia y la tolerancia al daño que sean adecuadas para uso en estructuras principales aeroespaciales.

Ejemplo 4

30 Se explica otra formulación de resina ilustrativa según la presente invención en la tabla 4. La resina no curada se preparó mezclando los ingredientes epoxídicos a temperatura ambiente con la poliétersulfona (PES) para formar una mezcla de resina que se calentó a 120 °C durante 60 minutos para disolver completamente la PES. Se enfrió la mezcla a 80 °C y se añadieron partículas de poliamida y agente de curado de 3-ABOAB y se mezclaron cuidadosamente para formar la resina no curada.

Tabla 4

| 1 (% en peso) | Ingrediente |
|---------------|---|
| 23,84 | Metal-glicidilamina trifuncional (MY0600) |
| 10,00 | Para-glicidilamina tetrafuncional (MY721) |

ES 2 655 672 T3

| 1 (% en peso) | Ingrediente |
|---------------|--|
| 15,77 | Resina epoxídica difuncional (Bisfenol F) (GY285) |
| 14,30 | Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P) |
| 6,25 | Partículas de poliamida 12 (SP10L) |
| 4,75 | Partículas de poliamida 11 (Rilsan 11) |
| 25,12 | 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] (3-ABOAB) |

5 Se ensayó la formulación de resina usando el mismo procedimiento de ensayo DSC que en el ejemplo 1. Después de 6 semanas, el grado de reactividad de la resina no curada fue esencialmente el 0 %. Después de curar a 177 °C durante 2 horas a presión atmosférica, el grado de reactividad era mayor que el 95%. La resina no curada presentaba una viscosidad que era adecuada para uso en la fabricación de prepreg. Cuando se impregnó en un refuerzo de fibra el prepreg resultante tuvo propiedades de adhesividad que eran aceptables para uso en la conformación de artículos para moldeado. El prepreg ilustrativo puede prepararse impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con las formulaciones de resina de la tabla 3. Las fibras de carbono unidireccionales se usan para fabricar un prepreg en el que la resina de matriz asciende a aproximadamente el 35 por ciento en peso del peso de prepreg no curado total y el peso del área de fibra es aproximadamente 190 gramos por metro cuadrado (gmc). Pueden prepararse diversos laminados de prepreg usando procedimientos de fabricación de prepreg habituales. Los prepregs se curan en un autoclave a 180 °C durante aproximadamente 2 horas y se espera que presente la resistencia y la tolerancia al daño que sean adecuadas para uso en estructuras principales aeroespaciales.

15 Ejemplo comparativo 1

20 Se explica una formulación de resina comparativa en la tabla 5. La formulación de resina es la misma que en el ejemplo 4, excepto que se usa 3,3'-DDS como agente polimerizante. Se preparó resina no curada mezclando los ingredientes epoxídicos a temperatura ambiente con la poliétersulfona (PES) para formar una mezcla de resina que se calentó a 120 °C durante 60 minutos para disolver completamente la PES. Se enfrió la mezcla a 80 °C y se añadieron las partículas de poliamida y agente de curado 3,3'-DDS y se mezclaron cuidadosamente para formar la resina no curada.

Tabla 5

| 1 (% en peso) | Ingrediente |
|---------------|---|
| 25,72 | Metal-glicidilamina trifuncional (MY0600) |
| 10,29 | Para-glicidilamina tetrafuncional (MY721) |
| 17,01 | Resina epoxídica difuncional (Bisfenol F) (GY285) |
| 15,43 | Poliétersulfona (Sumikaexcel 5003P) |
| 6,25 | Partículas de poliamida 12 (SP10L) |
| 4,75 | Partículas de poliamida 11 (Rilsan 11) |
| 20,55 | 3,3'-DDS |

25 Se ensayó la formulación de resina usando el mismo procedimiento de ensayo DSC que en el ejemplo 1. Después de 6 semanas, el grado de reactividad de la resina no curada fue mayor que el 30 %. Después de curar a 177 °C durante 2 horas a presión atmosférica, el grado de reactividad fue mayor que el 95 %.

Habiéndose descrito así realizaciones ilustrativas de la presente invención, los expertos en la materia deberían observar que sus descripciones son sólo ilustrativas y que pueden hacerse otras varias alternativas, adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. De acuerdo con esto, la presente invención no está limitada por las realizaciones ya descritas, sino que sólo está limitada por las siguientes reivindicaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Una resina no curada que puede almacenarse a temperatura ambiente durante al menos 6 semanas y que puede curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C, comprendiendo dicha resina no curada:
- 5 un componente de resina epoxídica que comprende una o más resinas epoxídicas seleccionadas del grupo que consiste en resina epoxídica difuncional, resina epoxídica trifuncional y resina epoxídica tetrafuncional y
- 10 un agente de curado que comprende un 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo], en donde la relación estequiométrica entre el 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] y la(s) resina(s) de resina epoxídica del componente de resina epoxídica es entre 0,65:1 y 0,95:1 y en donde dicha resina no curada puede almacenarse a temperatura ambiente al menos 6 semanas y en donde dicha resina no curada puede curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C.
2. Una resina no curada según la reivindicación 1, en donde dicho componente de resina epoxídica comprende una resina epoxídica trifuncional y una resina epoxídica tetrafuncional; preferiblemente en donde dicho componente de resina epoxídica comprende una resina epoxídica difuncional.
- 15 3. Una resina no curada según la reivindicación 1, en donde dicha resina no curada comprende un componente termoplástico que comprende un termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliétersulfona, poliéterimida, poliamidoimida y poliamida.
- 20 4. Una resina no curada según la reivindicación 3, en donde dicho componente termoplástico comprende poliétersulfona, preferiblemente en donde dicho componente termoplástico también comprende poliamida.
5. Un material compuesto no curado que comprende una resina no curada según la reivindicación 1 y un refuerzo de fibra.
6. Un material compuesto que comprende una resina no curada según la reivindicación 1 y un refuerzo de fibra, en donde se ha curado dicha resina no curada.
- 25 7. Un material compuesto según la reivindicación 6, en donde dicho material compuesto forma al menos parte de una estructura principal de un avión.
8. Un método para fabricar un prepreg que puede almacenarse a temperatura ambiente durante al menos 6 semanas y que puede curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 30 proporcionar una resina no curada que puede almacenarse a temperatura ambiente durante al menos 6 semanas y que puede curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C, comprendiendo dicha resina no curada:
- un componente de resina epoxídica que comprende una o más resinas epoxídicas seleccionadas del grupo que consiste en resina epoxídica difuncional, resina epoxídica trifuncional y resina epoxídica tetrafuncional;
- 35 un agente de curado que comprende un 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo], en donde la relación estequiométrica entre el 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] y la(s) resina(s) de resina epoxídica del componente de resina epoxídica es entre 0,65:1 y 0,95:1 y en donde dicha resina no curada puede almacenarse a temperatura ambiente al menos 6 semanas y en donde dicha resina no curada puede curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C y
- 40 combinar dicha resina no curada con un refuerzo fibroso para proporcionar dicho prepreg.
9. Un método según la reivindicación 8, en donde dicho componente de resina epoxídica comprende una resina epoxídica trifuncional y una resina epoxídica tetrafuncional, preferiblemente en donde dicho componente de resina epoxídica comprende además una resina epoxídica difuncional.
10. Un método según las reivindicaciones 8, en donde dicha resina no curada comprende un componente termoplástico que comprende un termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliétersulfona, poliéterimida, poliamidoimida y poliamida.
- 45 11. Un método según la reivindicación 10, en donde dicho componente termoplástico comprende poliétersulfona, preferiblemente en donde dicho componente termoplástico también comprende partículas de poliamida.
12. Un método según la reivindicación 8, que incluye la etapa adicional de curar dicha resina no curada para formar una parte de material compuesto curado, preferiblemente en donde dicha parte de material compuesto curado forma al menos parte de una estructura principal de un avión.
- 50

13. Un método para almacenar una resina no curada a temperatura ambiente durante hasta seis semanas o más, comprendiendo dicho método las etapas de:

5 A) proporcionar una resina no curada que pueda almacenarse a temperatura ambiente durante al menos 6 semanas y que pueda curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C, comprendiendo dicha resina no curada:

a) un componente de resina epoxídica que comprende una o más resinas epoxídicas seleccionadas del grupo que consiste en resina epoxídica difuncional, resina epoxídica trifuncional y resina epoxídica tetrafuncional;

10 b) un agente de curado que comprende un 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo], en donde la relación estequiométrica entre el 4-aminobenzoato de [3-(4-aminobenzoil)oxifenilo] y la(s) resina(s) de resina epoxídica del componente de resina epoxídica es entre 0,65:1 y 0,95:1 y en donde dicha resina no curada puede almacenarse a temperatura ambiente al menos 6 semanas y en donde dicha resina no curada puede curarse completamente en no más de 2 horas a una temperatura de entre 165 °C y 190 °C y

B) almacenar dicha resina no curada durante hasta 6 semanas o más a temperatura ambiente.

15 14. Un método para almacenar una resina no curada a temperatura ambiente según la reivindicación 13, en donde dicho componente de resina epoxídica comprende resina epoxídica difuncional, resina epoxídica trifuncional y resina epoxídica tetrafuncional.

15. Un método para almacenar una resina no curada a temperatura ambiente según la reivindicación 13, en donde dicho componente termoplástico comprende partículas de poliétersulfona y poliamida.

20

