

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 449**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/08 (2006.01)

B32B 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2011 PCT/IB2011/000728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11148237**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2011 E 11720173 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2576671**

54 Título: **Termoplástico estructurado en intercalaciones de materiales compuestos**

30 Prioridad:

27.05.2010 GB 201008884

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

21.06.2019

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES, LTD. (100.0%)
Duxford
Cambridge CB2 4QB, GB**

72 Inventor/es:

MORTIMER, STEPHEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 717 449 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

Termoplástico estructurado en intercalaciones de materiales compuestos

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para la fabricación de un prepreg.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Los materiales compuestos tienen ventajas bien documentadas con respecto a los materiales de construcción tradicionales, particularmente a la hora de proporcionar propiedades mecánicas excelentes a densidades de material muy bajas. Como resultado, el uso de tales materiales se está extendiendo ampliamente cada vez más, y sus campos de aplicación oscilan desde el "industrial" y "deportivo y ocio" a componentes aeroespaciales de altas prestaciones.

15 Los prepregs, que comprenden una capa de fibra impregnada con resina, tal como resina epoxídica, se usan ampliamente en la generación de tales materiales compuestos. Típicamente, un número de capas de tales prepregs se "depositan" según se desee, y el laminado resultante se cura, típicamente mediante exposición a temperaturas elevadas, para producir un laminado compuesto curado.

Sin embargo, aunque tales materiales curados tienen un número de claros beneficios, desde hace tiempo se sabe que pueden sufrir de una mala resistencia a impacto, y pueden tender a deslaminarse. Este es particularmente el caso cuando se usan sistemas de resinas epoxídicas, que se sabe que tienden a producir sistemas curados con baja tenacidad.

20 Un método ampliamente empleado para mejorar la tenacidad de tales montajes es para el laminado de una pluralidad de capas de fibras de prepreg a intercalar con capas de resina. Habitualmente, tales capas de intercalaciones de resina también comprenden una distribución de partículas de agente de refuerzo termoplástico. Se ha mostrado que este montaje incrementa la tenacidad del laminado sin que tenga un efecto perjudicial sobre otros aspectos del laminado.

25 Los laminados que tienen capas de intercalación reforzadas con partículas termoplásticas se curan típicamente en condiciones de autoclave, en las que generalmente se requieren temperaturas elevadas, y de forma más importante, presiones elevadas, para proporcionar laminados curados que satisfacen las especificaciones mecánicas particularmente exigentes requeridas para aplicaciones estructurales.

30 Una alternativa ampliamente usada al curado con autoclave es el denominado curado con bolsa de vacío o fuera de autoclave. Éste utiliza un vacío, y se basa en la presión atmosférica para comprimir el laminado durante el curado. Aunque mucho más económico que el curado con autoclave, la presión máxima aplicable en el curado fuera de autoclave es la presión atmosférica. Los laminados que tienen capas de intercalación reforzadas con partículas termoplásticas no se han curado típicamente fuera de un autoclave, debido a que el curado a presión atmosférica o por debajo de ella tiende a producir laminados curados que tienen propiedades mecánicas inaceptables para muchas aplicaciones estructurales, incluyendo aplicaciones estructurales aeroespaciales.

35 Por lo tanto, sería deseable desarrollar un prepreg que se pudiera usar para producir laminados que se puedan curar, ya sea dentro o fuera de un autoclave, para proporcionar partes de materiales compuestos que sean suficientemente tenaces para ser adecuadas para aplicación estructural, incluyendo aplicaciones estructurales aeroespaciales.

40 El documento EP2 067 592 describe un procedimiento para producir una base de prepreg de material compuesto, una base estratificada, y un plástico reforzado con fibra.

Sumario de la invención

45 Según la presente descripción, se proporcionan laminados no curados en los que se combina una resina termoendurecible no curada y una pluralidad de capas fibrosas de manera que las capas fibrosas se separan mediante una zona de intercalación situada entre capas fibrosas adyacentes. Como característica de la invención, una o más capas de polímero termoplástico estructurado, tal como un velo de fibras termoplásticas u otra lámina de estructura abierta similar, están situadas en una o más de las zonas de intercalación. Las capas de polímero termoplástico estructurado tienen 0,5 a 50 micrómetros de grosor, y tienen un peso por área unitaria de 1 a 20 gramos por metro cuadrado.

50 El uso de una o más capas de polímero termoplástico estructurado en la zona de intercalación no solo hace más tenaz al laminado curado, sino también proporciona un número de ventajas con respecto al uso convencional de partículas termoplásticas como el agente de refuerzo de intercalación. Por ejemplo, se descubrió que el uso de una o más capas de polímero termoplástico estructurado como agente de refuerzo de intercalación da la opción de curar

el laminado a presiones relativamente bajas sin reducir la tenacidad, como es el caso con agentes de refuerzo de intercalación en partículas. Además, dos capas de diferentes polímeros termoplásticos estructurados se pueden situar dentro de una única zona de intercalación para proporcionar una orientación estructurada de diferentes polímeros termoplásticos, que no es posible con una mezcla de partículas diferentes orientadas al azar. Además, el uso de polímeros termoplásticos estructurados en la zona de intercalación elimina los problemas asociados con agentes de refuerzo en partículas que pueden incluir que algunas partículas migren durante el curado a localizaciones, tanto dentro como fuera de la zona de intercalación, en las que se puede reducir su efectividad.

La descripción cubre el prepreg que se usa para obtener laminados no curados en los que una o más capas de termoplástico estructurado se sitúan dentro de las zonas de intercalación del laminado. Tal prepreg incluye aquellos en los que la capa fibrosa está intercalada y se mantiene entre capas de termoplástico estructurado, y aquellos en los que una o más capas de polímero termoplástico estructurado están situadas en un lado de la capa fibrosa.

La invención cubre un procedimiento según la reivindicación 1 para obtener un prepreg.

En un aspecto, la descripción se refiere a un prepreg que comprende una capa estructural de fibras y una lámina de estructura abierta, impregnándose el prepreg con resina curable que comprende resina termoendurecible.

Tal prepreg, tomado solo o cuando se deposita con una pluralidad de prepregs similares y se cura, forma un laminado compuesto que tiene propiedades de tenacidad excelentes, incluso cuando se emplea el ciclo de curado fuera del autoclave conveniente, y también puede lograr los elevados volúmenes de fibra requeridos en aplicaciones estructurales.

Los prepregs mejorados de la presente descripción se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones en las que se necesita un laminado ligero pero estructuralmente tenaz. Sin embargo, son particularmente útiles en aplicaciones aeroespaciales, en las que los requisitos técnicos son particularmente exigentes.

Lo descrito anteriormente y las muchas otras características y ventajas relacionadas de la presente invención se entenderán mejor mediante la referencia a la siguiente descripción detallada cuando se toma junto con los dibujos que se acompañan.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en sección transversal simplificada de dos tipos ejemplares de prepreg según la presente descripción.

La FIG. 2 es una vista en sección simplificada de un laminado ejemplar obtenido a partir de uno de los prepregs ejemplares mostrados en la FIG. 1.

La FIG. 3 es una vista en sección transversal simplificada de un laminado ejemplar obtenido a partir de uno de los prepregs ejemplares mostrados en la FIG. 1.

La FIG. 4 es una vista superior de un velo termoplástico ejemplar preferido para uso en la intercalación del laminado según la presente descripción (escala = cm).

La FIG. 5 es una vista en sección aumentada (80X) del velo termoplástico ejemplar preferido mostrado en la FIG. 4.

Descripción detallada de la invención

El prepreg y los laminados de la presente descripción se pueden usar en lugar del prepreg y los laminados existentes en los que las partículas termoplásticas, que son insolubles en la matriz de resina, están situadas en la intercalación entre capas de fibras para incrementar la tolerancia al daño de la parte compuesta curada. Tales prepreg y laminados se usan para formar partes compuestas reforzadas mediante intercalación para aplicaciones estructurales en la industria aeroespacial y en cualquier otra aplicación en la que se requiera resistencia estructural y tolerancia al daño. La presente descripción implica sustituir una o más capas de polímero termoplástico estructurado o lámina de estructura abierta en la zona de intercalación del laminado en lugar de las partículas termoplásticas, para proporcionar un número de ventajas que no son posibles usando partículas termoplásticas. En consecuencia, la presente descripción se puede aplicar a cualquiera de los procedimientos de fabricación y curado conocidos en los que las partículas termoplásticas se sitúan en la intercalación del laminado como agente de refuerzo.

Las capas estructuradas de polímero termoplástico se usan preferiblemente como un sustituto para sustancialmente todas (95 por ciento en peso o más) de las partículas termoplásticas que de otro modo se colocarían en las zonas de intercalación del laminado. Sin embargo, son posibles sistemas mixtos en los que se combinan partículas termoplásticas y capas termoplásticas estructuradas en la zona de intercalación. Principalmente, la mayoría (50 por ciento en peso o más) del termoplástico insoluble en la zona de intercalación estará en forma de una o más capas estructuradas de polímero termoplástico.

En la FIG. 1 se muestra en 10 una vista en sección transversal simplificada de un prepreg ejemplar preferido. El prepreg 10 incluye una única capa de fibras unidireccionales 12 que está intercalada entre dos capas de polímero termoplástico estructurado, tal como los velos 14 y 16 de poliamida. El prepreg 10 incluye una resina termoendurecible, que se puede incluir como una o más capas (no mostrado), o se puede infundir o impregnar a lo largo de todo o parte del prepreg 10.

En la FIG. 1 se muestra en 20 una vista en sección transversal simplificada de un segundo prepreg ejemplar preferido. El prepreg 20 incluye una única capa de fibras unidireccionales 22 y una única capa de polímero termoplástico estructurado, tal como el velo 24 de poliamida. El prepreg 20 incluye una resina termoendurecible, que se puede incluir como una o más capas (no mostrado), o se puede infundir o impregnar a lo largo de todo o parte del prepreg 20.

En la FIG. 2, en 30, se muestra un laminado ejemplar en el que se han apilado tres capas de prepreg 10 para formar un laminado de 3 capas en el que hay dos capas 14 y 16 de polímero termoplástico estructurado situadas en las zonas de intercalación 32 situadas entre cada capa fibrosa 12. En la FIG. 2, en 40, se muestra otro laminado ejemplar en el que se han apilado tres capas de prepreg 20 para formar un laminado de 3 capas en el que hay una capa 24 de polímero termoplástico estructurado situado en las zonas 42 de intercalación situadas entre cada capa fibrosa 22. Solamente se muestran tres capas en las figuras para fines de demostración. El laminado puede incluir muchas más capas, dependiendo de los parámetros de diseño para la parte compuesta particular que se esté obteniendo. Además, se pueden usar dos o más capas de polímero termoplástico estructurado en lugar de las capas estructuradas individuales mostradas en 14, 16 y 24. Los laminados típicos comprenden de 4 a 200 capas de fibras estructurales, con la mayoría o todas las capas separadas por una capa de intercalación de resina termoendurecible curable. En el documento EP0274899 se describen montajes de intercalación adecuados.

El material que se usa para formar las capas 14, 16 y 24 de polímero termoplástico estructurado debe satisfacer un número de criterios a fin de que las capas funcionen apropiadamente como sustituto para las partículas termoplásticas insolubles que se han usado previamente en las zonas de intercalación. Las capas de polímero estructurado se pueden obtener a partir de los mismos polímeros termoplásticos que se han usado para obtener partículas termoplásticas reforzantes. En general, el termoplástico debe ser insoluble en la resina de la matriz (típicamente un epoxi) a temperatura ambiente y a las temperaturas elevadas usadas para curar la resina. Dependiendo del punto de fusión del polímero termoplástico, se puede fundir o reblandecer en grados variables durante el curado a temperaturas elevadas, y se puede volver a solidificar a medida que se enfría el laminado curado. Los termoplásticos adecuados para uso en la obtención de la capa estructurada no deberían disolverse en la resina, como es el caso con termoplásticos solubles en epoxi, tales como polietersulfona (PES) y polieterimida (PEI).

Los ejemplos adecuados de polímeros termoplásticos que se pueden usar para formar las capas de polímero estructurado son poliamidas (PA), copoliamidas (CoPA), poliamidas de bloques de éter o de éster (PEBAX, PEBA), polifitalamida (PPA), poliésteres tales como politereftalato de etileno (PET) y politereftalato de butileno (PBT), copoliésteres (CoPE), poliuretanos termoplásticos (TPU), poliacetales, poliolefinas, polifenilén sulfonas, polieteretercetona (PEEK), polietercetonacetona (PEKK), poli(sulfato de fenileno) (PPS), poliimididas termoplásticas (PI), poliamidaimida, polímeros de cristal líquido (LCP), copolímeros de bloques tales como copolímeros de estireno-butadieno-metacrilato de metilo (SBM), copolímeros metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo (MAM).

Las poliamidas y copoliamidas son los materiales termoplásticos preferidos para las capas termoplásticas estructuradas. Las partículas obtenidas a partir de poliamidas y copoliamidas se han usado en el pasado como partículas reforzantes de intercalación (véanse la patente U.S. nº 7754322, y la solicitud de patente publicada U.S. nº 2010/0178487A1). Las poliamidas se presentan en una variedad de tipos, tales como caprolactama (PA6), lauro lactama (PA12), copolímeros de PA6 y PA12, así como PA 10 y 11. Cualquiera de las poliamidas que son adecuadas para obtener partículas que se usan para dar tenacidad a las zonas de intercalación del laminado también son adecuadas para uso en la obtención de capas de polímero termoplástico estructurado según la presente descripción.

Las capas de poliamida estructuradas tendrán diferentes temperaturas de fusión dependiendo de las poliamidas particulares usadas para obtener la capa, del grado de copolimerización de la poliamida, y del grado de cristalinidad. Por ejemplo, las capas de poliamida que contienen mayoritariamente poliamida 6 tendrán típicamente un punto de fusión por encima de 190°C. Las capas de poliamida obtenidas a partir de PA6 sola tendrán típicamente puntos de fusión del orden de 213°C, mientras que las capas estructuradas obtenidas a partir de un copolímero de 80 por ciento en peso de PA6 y 20 por ciento en peso de PA 12 tendrán puntos de fusión del orden de 194°C. Cuando el copolímero de poliamida contiene 20 por ciento en peso de PA6 y 80 por ciento en peso de PA12, el punto de fusión cae hasta alrededor de 160°C. Las capas de poliamida estructuradas obtenidas a partir de PA12 sola tendrán típicamente puntos de fusión incluso menores.

Como ventaja de la presente descripción, las capas termoplásticas estructuradas 14 y 16 o 24 se pueden obtener a partir de diferentes tipos de poliamidas. Esto permite mezclar y emparejar capas de poliamida, u otro polímero termoplástico adecuado, en las zonas de intercalación del laminado. Puesto que las capas termoplásticas están estructuradas, se puede controlar cuidadosamente la colocación de cada tipo particular de poliamida. Este tipo de

colocación dirigida de las poliamidas no es posible con partículas de poliamida en las que una mezcla de diferentes tipos de partículas da como resultado una mezcla homogénea en la zona de intercalación.

5 Como ejemplo, la capa 14 de polímero termoplástico sería un velo de fibras de copolímero de PA6/PA12, y la capa 16 de polímero termoplástico sería un velo de fibras de PA12. El laminado 30 resultante incluiría zonas 32 de intercalación en las que están situadas capas discretas de PA6/PA12 y PA12. Hay muchas otras combinaciones posibles dependiendo del número deseado de diferentes polímeros termoplásticos, del número de capas colocadas en cada zona de intercalación, de la orientación y orden de apilamiento del prepreg para formar el laminado, y de la orientación de las capas termoplásticas en el prepreg.

10 Las capas de polímero termoplástico estructurado deben estar en una forma física que les permita que sean sustituidas en lugar de partículas en la zona de intercalación. En particular, las capas deben ser suficientemente delgadas para que se ajusten a la zona de intercalación, y la densidad de la capa debe ser tal que esté presente en la zona de intercalación la cantidad o concentración apropiada de material termoplástico a fin de impartir la cantidad deseada de tolerancia al daño. Las zonas de intercalación en laminados estructurales curados de alta resistencia tienen típicamente un grosor que oscila de 10 a 100 micrómetros. Las zonas de intercalación preferida oscilan de 15
15 micrómetros a 50 micrómetros de grosor medio.

La capa termoplástica estructurada debería tener un grosor que le permita ajustarse en las zonas de intercalación anteriores junto con una resina termoendurecible. Cuando se va a situar más de una capa termoplástica estructurada en una zona de intercalación, como es el caso con el laminado mostrado en la FIG. 2, el grosor combinado de las capas debería ser menor que el grosor deseado de la zona de intercalación del laminado curado.
20 El grosor de la capa o capas estructuradas no debería ser mayor que 95 por ciento del grosor deseado de la zona de intercalación. Preferiblemente, el grosor de la capa o capas estructuradas no será mayor que 75 por ciento del grosor deseado de la zona de intercalación.

El intervalo de grosores para las capas termoplásticas estructuradas es de 2 micrómetros a 35 micrómetros, y lo más preferible de 3 micrómetros a 20 micrómetros.

25 La densidad de la capa termoplástica estructurada debe ser tal que proporcione la cantidad (concentración) deseada de agente de refuerzo termoplástico a la zona de intercalación. La densidad necesaria para la capa depende directamente del grosor de la capa que se use. Cuanto más delgada es la capa, más densa debe ser la capa a fin de proporcionar la misma concentración de agente de refuerzo termoplástico en la zona de intercalación. Para capas termoplásticas que tienen un grosor de 2 a 35 micrómetros, la densidad de la capa termoplástica es tal que el peso por área de la capa es de 2 gsm a 10 gsm. Para capas que tienen un grosor de 3 a 20 micrómetros, la densidad de la capa debería ser tal que el peso por área de la capa es de 2 gsm a 8 gsm.
30

Las capas de polímero termoplástico estructurado que tienen la combinación requerida de grosor y peso por área están comercialmente disponibles en forma de velos fibrosos hidrogenmarañados y aleatorios. El tejido tejido o malla en general no es adecuado debido a la estructura relativamente ligera y delgada requerida para la capa termoplástica estructurada. Tampoco se prefieren las películas delgadas sólidas o porosas. En las FIG. 4 y FIG. 5 (aumento de 80X) se muestra un velo fibroso ligero (4 gsm) ejemplar. El velo está hecho de fibras de PA12 orientadas al azar, y está disponible como velo de nailon 128D04 de Protechnic (Cernay, Francia). Otro velo de nailon adecuado es el velo de nailon 128D06, que es un velo fibroso de PA12 de 6 gsm, que también está disponible de Protechnic.
35

40 El velo fibroso del tipo mostrado en las FIGS. 4 y 5 se clasifica generalmente por el porcentaje de abertura. Por ejemplo, el velo fibroso de nailon 128D04 tiene una abertura de 70 por ciento. El velo fibroso de nailon 128D06 más pesado tiene una abertura de 50 por ciento. La capa de polímero termoplástico estructurado debería tener una abertura de entre 30 por ciento a 98 por ciento, preferiblemente de 50 por ciento a 95 por ciento, y más preferiblemente de 60 por ciento a 90 por ciento. Este porcentaje de abertura se requiere a fin de proporcionar el paso libre de la resina a través del termoplástico estructurado para asegurar el mezclamiento completo de la resina con las fibras termoplásticas. Esto es particularmente importante puesto que las fibras termoplásticas no se disuelven en la resina durante el curado.
45

La capa termoplástica estructurada también se puede ver como una lámina de estructura abierta que es una lámina integral mantenida junta interconectando y/o solapando fibras. Tales fibras pueden estar tejidas, tricotadas, y también al azar, por ejemplo malla hidrogenmarañada o depositada, aunque se prefieren las no tejidas, por ejemplo al azar. Tal lámina se denomina a menudo en la técnica como un velo.
50

La lámina de estructura abierta se puede caracterizar por el grado de abertura de la lámina, es decir, el porcentaje de superficie específica promedio de la lámina que está formado de orificios abiertos en la lámina, según se determina en base al área mediante análisis de imágenes de micrografías. Las láminas de estructura abierta de la presente invención tienen típicamente un grado de abertura de 30% a 98%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 90%. Esto ayuda a mantener una lámina ligera, y también permite el paso libre de la resina.
55

Las fibras estructurales 12 o 22 pueden estar en forma de patrón aleatorio, tricotado, no tejido, multiaxial, o cualquier otro patrón adecuado. Para aplicaciones estructurales, generalmente se prefiere que las fibras estén en una orientación unidireccional, como se muestra en las FIGS. 1-3. Los laminados en las FIGS. 2 y 3 muestran las diversas capas de fibras unidireccionales orientadas en la misma dirección. Esta es solamente una de las muchas posibles orientaciones para apilamientos de capas de fibras unidireccionales. Por ejemplo, las fibras unidireccionales en las capas vecinas se pueden disponer ortogonalmente entre sí en una disposición denominada 0/90, que significa los ángulos entre las capas de fibras vecinas. Por supuesto, también son posibles otras disposiciones, tales como 0/+45/-45/90, entre otras muchas disposiciones. Los laminados mostrados en las FIGS. 2 y 3 están en una orientación 0/0/0. Cuando se usan capas de fibras unidireccionales, la orientación de la fibra variará típicamente a lo largo del apilamiento del laminado.

Las fibras estructurales 12 o 22 pueden comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento), selectivamente discontinuas, o continuas. Las fibras estructurales pueden estar hechas de una amplia variedad de materiales, tal como carbono, grafito, vidrio, polímeros metalizados, aramida, y mezclas de los mismos. Se prefieren las fibras de carbono. Típicamente, las fibras en la capa estructural tendrán generalmente una sección transversal circular o casi circular, con un diámetro en el intervalo de 3 a 20 μm , preferiblemente de 5 a 12 μm .

Las capas ejemplares de fibras unidireccionales están hechas de fibras de carbono HexTow®, que están disponibles de Hexcel Corporation (Dublín, CA). Las fibras de carbono HexTow® adecuadas, para uso en la obtención de capas de fibras unidireccionales, incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles en fibras que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y un peso de 0,223 g/m y 0,446 g/m, respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles en fibras 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 fibras que contienen 12.000 filamentos y pesan 0,800 g/m.

Una ventaja añadida de la descripción es que el termoplástico estructurado se puede usar para mantener junta la fibra unidireccional seca, de manera que se pueda procesar usando un equipo de procesamiento de preregs relativamente simple, tal como el usado para obtener prepreg de tejidos mediante transferencia de película, en la que el aspecto de la manipulación de las fibras de la máquina es mucho más simple que las máquinas típicas de preregs de fibras unidireccionales.

Como característica de la presente descripción, se descubrió que los velos fibrosos ligeros y otras capas termoplásticas estructuradas similares que se pueden usar como sustituto para las partículas de agente de refuerzo de intercalación termoplástico también proporcionan un medio eficaz para mantener juntas las capas de fibras unidireccionales durante la manipulación antes de la formación del prepreg u otra infusión de resina. Los velos fibrosos funcionan tanto como un sistema para mantener juntas temporalmente las fibras unidireccionales así como agente de refuerzo termoplástico para el laminado curado.

Se prefiere que el velo fibroso y la capa termoplástica estructurada similar se seleccionen de manera que proporcionen el nivel deseado de estabilidad a las capas de fibras unidireccionales durante la manipulación inicial de las fibras unidireccionales secas, y que también proporcionen el nivel deseado de tenacidad de intercalación del laminado. Se encontró que la configuración de sándwich mostrada en 10 en la FIG. 1 es una orientación preferida para lograr estas dos metas. Se encontró que la localización de un único velo fibroso ligero en un lado cualquiera de las fibras unidireccionales secas proporciona un poder de unión suficiente para mantener juntas a las fibras unidireccionales secas durante la manipulación. Cuando se formó el laminado (Fig. 2), las capas individuales de velo fibroso situadas en los lados opuestos de la capa de fibras unidireccionales se combinaron en la zona 32 de intercalación para formar una capa doble de material termoplástico fibroso. Se encontró que esta capa doble de material termoplástico fibroso proporciona una cantidad suficiente de termoplástico en la zona de intercalación para proporcionar los niveles deseados de tenacidad del laminado.

Las dos capas de velo fibroso están hechas de fibras termoplásticas orientadas aleatoriamente. En consecuencia, se unen preferiblemente a las fibras unidireccionales secas fundiendo o reblandeciendo parcialmente los velos y comprimiendo simultáneamente los velos contra las fibras unidireccionales. Las fibras parcialmente fundidas/reblandecidas se enlazan a la capa de fibras unidireccionales y proporcionan estabilización de la capa cuando los velos se enfrían nuevamente por debajo de sus temperaturas de fusión. La capa o cinta de fibras unidireccionales secas estabilizada está lista entonces para la manipulación o almacenamiento antes de la adición de la resina para formar el prepreg 10. Este tipo de configuración en sándwich es útil en situaciones en las que la adición de la resina para formar el prepreg va a tener lugar en un tiempo más tarde o en una localización diferente.

Los velos fibrosos de material termoplástico, que tienen las propiedades expuestas anteriormente, son excepcionalmente adecuados y se prefieren para uso según la presente invención. Cuando se colocan apropiadamente, son capaces de funcionar tanto como sustituto de sistemas de estabilización convencionales para fibras unidireccionales secas así como un sustituto para partículas termoplásticas usadas para proporcionar tenacidad a zonas de intercalación de un laminado. La colocación apropiada es necesaria a fin de lograr la función de unión descrita anteriormente. Por ejemplo, se encontró que una sola capa de velo fibroso del tipo adecuado para uso como agente de refuerzo de intercalación, cuando se enlaza a solamente un lado de fibras unidireccionales secas, no es suficiente para mantener juntas a las fibras secas durante la manipulación subsiguiente de las fibras secas. En consecuencia, es necesario proporcionar un soporte adicional a las fibras unidireccionales secas, o

emplear un procedimiento en el que la resina y el velo fibroso se aplican simultáneamente a las fibras unidireccionales para formar un prepreg del tipo mostrado en 20.

5 Típicamente, las fibras 12 y 22 de los prepreg 10 y 20, respectivamente, estarán sustancialmente impregnadas con una resina termoendurecible (no mostrado). Por ejemplo, se prefieren los prepregs con un contenido de resina de 30 a 45% en peso del peso del prepreg total. Los prepregs de la presente descripción están compuestos predominantemente de resina y fibras estructurales. Típicamente, el prepreg comprende de 25 a 50% en peso de resina curable. Adicionalmente, los prepregs comprenden típicamente de 45 a 75% en peso de fibras estructurales.

10 La resina en el prepreg también está presente preferiblemente en una cantidad que forma una región rica en resina en la superficie del prepreg que es una capa esencialmente libre de fibras adyacente a la capa de fibras estructural. Cuando se depositan juntos una pluralidad de tales prepregs, las capas de resina libres de fibras forman las capas de intercalación entre las capas de fibras estructurales.

15 Como se explica anteriormente, los prepregs según la descripción están destinados a ser depositados con otros prepregs, para formar un apilamiento curable de prepregs. De este modo, en un aspecto, la descripción se refiere a un apilamiento curable de prepregs, comprendiendo el apilamiento una pluralidad de capas de fibras estructurales y una pluralidad de capas de intercalación de resina termoendurecible curable sustancialmente libres de fibras estructurales, en el que al menos una capa de intercalación comprende al menos una capa termoplástica estructurada. Típicamente, la mayoría de las capas de intercalación comprenderán una capa termoplástica estructurada o lámina de estructura abierta. En una realización preferida, al menos la mitad de las capas de intercalación comprenden una lámina de estructura abierta. Incluso puede ser deseable que al menos 75% de las capas de intercalación comprendan tal lámina, o incluso sustancialmente todas las capas de intercalación como se muestra en las FIGS. 2 y 3.

20 Típicamente, las fibras en el apilamiento de prepregs estarán sustancialmente impregnadas con la resina. Por ejemplo, se prefieren apilamientos de prepregs con un contenido de resina de 30 a 45% del peso total del apilamiento o laminado de prepregs.

25 Como se explica anteriormente, en el laminado compuesto curado eventual, la lámina polimérica de estructura abierta está situada en o dentro de la capa de intercalación. Sin embargo, durante la etapa de calentamiento antes del curado, la resina termoendurecible tiene una viscosidad reducida, lo que tiende a alentar el movimiento de la lámina de estructura abierta dentro de la capa de intercalación. De este modo, solamente es necesario, en el prepreg o apilamiento de prepregs, que la lámina de estructura abierta esté en contacto con la capa de resina, y no necesariamente embebida en ella.

30 Se ha encontrado que las mejoras en la tenacidad se pueden lograr incluso aunque la capa de polímero termoplástico estructurado o lámina de estructura abierta sea muy ligera. Esto es particularmente importante para aplicaciones estructurales de aviones. De este modo, las láminas de estructura abierta que tienen pesos por área unitaria según la presente invención, como se expone anteriormente, son particularmente muy adecuadas para aplicaciones aerospaciales.

35 En la realización preferida mostrada en 10, el prepreg comprende dos láminas de estructura abierta situadas en un lado cualquiera de la capa estructural de fibras. Esto puede ayudar a la manipulación del prepreg, particularmente antes de impregnar la resina, y puede proporcionar incrementos adicionales en la tenacidad. Preferiblemente, las dos láminas son sustancialmente idénticas. Sin embargo, también pueden estar hechas de diferentes polímeros termoplásticos, para proporcionar una aplicación dirigida específica de diferentes agentes de refuerzo en la zona de intercalación.

40 El prepreg y el apilamiento de prepregs de la presente descripción comprenden típicamente una cantidad muy baja de gas atrapado, de manera que el grado de impregnación de la resina en los intersticios de las fibras estructurales es elevado. De este modo, preferiblemente tienen un valor de captación de agua de menos de 9%, más preferiblemente menos de 6%, lo más preferible menos de 3%. El ensayo de captación de agua es bien conocido en la técnica, e implica sumergir en agua un borde de una pieza pequeña de prepreg unidireccional.

45 El prepreg está destinado a ser depositado con otros materiales compuestos (por ejemplo, otros prepregs según la descripción, o de otro modo) para producir un laminado curable o apilamiento de prepregs según la presente descripción.

50 El prepreg se produce típicamente como un rollo de prepreg, y en vista de la naturaleza pegajosa de tales materiales, generalmente se proporciona una lámina de soporte para permitir que el rollo sea desenrollado en el punto de uso. De este modo, preferiblemente, el prepreg según la descripción comprende una lámina de soporte sobre una cara externa.

55 La resina curable se puede seleccionar de epoxi, isocianato, benzoxazina, bismaleimida, y anhídrido de ácido, por ejemplo. Preferiblemente, la resina curable es una resina epoxídica.

Las resinas epoxídicas adecuadas pueden comprender resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales.

5 Las resinas epoxídicas difuncionales adecuadas incluyen, a título de ejemplo, aquellas con base en: éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxídicas de fenol y de cresol, éteres diglicidílicos de aductos de fenol-aldehído, éteres diglicidílicos de dioles alifáticos, éter diglicidílico de dietilenglicol, resinas epoxídicas aromáticas, poliéteres glicidílicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, imidinas y amidas glicidílicas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxídicas fluoradas, ésteres glicidílicos, o cualquier combinación de los mismos.

10 Las resinas epoxídicas difuncionales se pueden seleccionar preferiblemente de éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A, diglicidil dihidroxinaftaleno, o cualquier combinación de los mismos.

15 Las resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas pueden incluir, a título de ejemplo, aquellas basadas en novolacas epoxídicas de fenol y de cresol, éteres diglicidílicos de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxídicas aromáticas, éteres triglicidílicos alifáticos, éteres triglicidílicos dialifáticos, poliéteres glicidílicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, aminofenilos triglicidílicos, glicidilaminas aromáticas, imidinas y amidas glicidílicas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxídicas fluoradas, o cualquier combinación de los mismos. Las resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas están disponibles de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con los nombres 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.

20 Las resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (comercialmente disponible 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, MY 0720 y MY0721 de 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).

25 La resina curable también puede comprender uno o más agentes de curado. Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente polianhídridos carboxílicos, aminas, particularmente aminas aromáticas, por ejemplo 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, y particularmente las sulfonas y metilénbisanilidas, por ejemplo 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4' DDS), y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3' DDS), 4,4'-metilénbis(2-metil-6-isopropilaniolina (M-MIPA), 4,4'-metilénbis(3-cloro-2,6-dietilenaniolina (M-CDEA), 4,4'-metilénbis(2,6 dietilenaniolina) (M-DEA), y las resinas de fenol-formaldehído. Los agentes de curado preferidos son las metilénbisanilinas y las aminosulfonas, particularmente 4,4' DDS y 3,3' DDS.

30 Los preregs según la presente invención se pueden fabricar de muchas maneras. Por ejemplo, las fibras estructurales se pueden poner en contacto con la capa de polímero termoplástico estructurado o lámina de estructura abierta, y después, mientras siguen en contacto, se hacen pasar juntas a una etapa de impregnación en la que al menos una capa de resina se pone en contacto con una cara externa de la combinación de fibra y lámina de estructura abierta (capa de polímero termoplástico estructurado), y se aplica presión para inducir la impregnación de la resina. Como alternativa, la lámina de estructura abierta (capa de polímero termoplástico estructurado) se puede aplicar a la capa de resina, y después la capa de fibras estructural se pone en contacto con la combinación de resina y lámina de estructura abierta (capa de polímero termoplástico estructurado) antes de que se produzca la impregnación de la resina inducida por presión. Como una alternativa adicional, la capa estructural se puede impregnar con la resina sin la lámina de estructura abierta (capa de polímero termoplástico estructurado), que subsiguientemente se deposita sobre una superficie externa de la capa estructural impregnada con la resina.

35 Sin embargo, debido a su naturaleza ligera y delicada, las capas de polímero termoplástico estructurado o láminas de estructura abierta usadas en la presente invención pueden ser difíciles de manipular, particularmente si se han de depositar sobre una superficie de resina pegajosa. De este modo, se ha encontrado que es preferible si la capa de polímero termoplástico estructurado se deposita sobre una superficie libre de resina.

40 La invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para la fabricación de un prepreg, comprendiendo el procedimiento alimentar una capa estructural de fibras en contacto con una capa adyacente de polímero termoplástico estructurado, y poner en contacto con una cara externa de la capa estructural y/o de la capa de polímero termoplástico estructurado una capa de resina curable que comprende resina termoendurecible, y comprimir juntas la resina, las fibras y la lámina, suficientemente para inducir la impregnación al menos parcial de la resina en los intersticios entre las fibras estructurales.

45 Como se menciona previamente, la capa estructural de fibras se intercala entre dos capas adyacentes de polímero termoplástico estructurado antes de la impregnación de la resina, ya que esto ayuda a mantener la integridad de las fibras, particularmente cuando las fibras estructurales son unidireccionales. En un procedimiento preferido, las fibras de la capa de polímero termoplástico estructurado se adhieren a las fibras fundiéndolas parcialmente.

50 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 resina. Sin embargo, no debe ser tan caliente de

manera que comience a producirse el curado prematuro de la resina. De este modo, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 40°C a 100°C.

5 La resina se extiende típicamente sobre la superficie externa de un rodillo y se reviste sobre un papel u otro material de soporte para producir una capa de resina curable. La resina se puede poner entonces en contacto, y opcionalmente también se puede impregnar, haciendo pasar la capa estructural, la capa de polímero termoplástico estructurado y el papel revestido con la resina a través de rodillos. La resina puede estar presente en una o dos láminas del material de soporte, que entonces se ponen en contacto con la capa estructural y la capa de polímero termoplástico estructurado haciéndolas pasar a través de rodillos de consolidación calentados para impregnarlas.

10 Si la lámina de soporte se va a aplicar, entonces esto se puede llevar a cabo antes o después de la impregnación de la resina. Sin embargo, típicamente se aplica antes o durante la impregnación, ya que puede proporcionar una superficie no pegajosa sobre la cual aplicar la presión requerida para la impregnación de la resina. Típicamente, la lámina de soporte es aquella sobre la que se montó la resina, aunque se puede retirar y volver a colocar con una lámina diferente según se desee.

15 Una vez preparado, el prepreg se enrolla típicamente, forma en la cual se puede almacenar durante un período de tiempo. Entonces se puede desenrollar u opcionalmente depositar con otros prepregs para formar un apilamiento de prepregs la presente descripción pueden proporcionar excelente tenacidad sin requerir las presiones elevadas encontradas en un procedimiento de autoclave.

20 De este modo, en un aspecto adicional, la descripción se refiere a un procedimiento para curar un prepreg o apilamiento de prepregs como se describe aquí, implicando el procedimiento exponer el prepreg a una temperatura suficiente para inducir el curado, y llevado a cabo a una presión de menos de 0,30 MPa (3,0 bares) absoluta.

El procedimiento de curado se puede llevar a cabo a una presión menor que 0,20 MPa (2,0 bares) absoluta. En una realización particularmente preferida, la presión es menor que la presión atmosférica. El procedimiento de curado se puede llevar a cabo a una o más temperaturas en el intervalo de 80 a 200°C, durante un tiempo suficiente para provocar el curado hasta el grado deseado.

25 El curado a una presión próxima a la presión atmosférica se puede lograr mediante la denominada técnica de bolsa de vacío. Ésta implica colocar el prepreg o apilamiento de prepregs en una bolsa hermética, y extraer el vacío del interior de la bolsa. Esto tiene el efecto de que el apilamiento de prepregs experimenta una presión de consolidación de hasta la presión atmosférica, dependiendo del grado de vacío aplicado.

30 Una vez curado, el prepreg o apilamiento de prepregs se convierte en un laminado compuesto curado, adecuado para uso en una aplicación estructural, por ejemplo una estructura aerospacial.

Tales laminados compuestos pueden comprender fibras estructurales en un nivel de 55% a 70% en volumen, preferiblemente de 58% a 65% en volumen.

35 La presente descripción tiene aplicación particular como una alternativa al prepreg a base de epoxi, en la que el agente de refuerzo de intercalación insoluble se proporciona como partículas termoplásticas insolubles en resina. Por ejemplo, véanse la patente U.S. nº 7.754.322 B2 y el documento WO 2008/040963. Estos tipos de resinas epoxídicas que se usan para formar zonas de intercalación que se han hecho tenaces incluyen típicamente un agente de refuerzo termoplástico soluble, tal como polietersulfona o polieterimida. Estos agentes de refuerzo solubles se incluyen en cantidades que oscilan de 5 a 25 por ciento en peso de la composición de resina global. Los agentes de refuerzo solubles se añaden típicamente a la mezcla de resina epoxídica antes de añadir el agente de curado, y se calientan hasta una temperatura elevada para disolver el agente de curado termoplástico, y después se enfrían. Las partículas termoplásticas insolubles, el agente de curado y cualesquiera otros aditivos se añaden a la mezcla resultante, y entonces se usan en combinación con capas de fibras para formar el prepreg. Las partículas termoplásticas insolubles se añaden típicamente en cantidades de entre 1 y 15 por ciento en peso de la composición de resina global.

45 Durante la formación del prepreg y del laminado, así como durante el curado del laminado, las partículas insolubles, que generalmente tienen tamaños medios de partículas entre 5 y 60 micrómetros, se concentran en las zonas de intercalación y en otras áreas fuera de las capas de fibras estructurales. Esto es debido a que la gran mayoría de partículas insolubles son demasiado grandes para entrar en las aberturas intersticiales de la capa de fibras. Debido a consideraciones de procesamiento y a otras consideraciones de fabricación, los polvos de partículas que se usan como los agentes de refuerzo termoplásticos insolubles pueden tener pequeñas cantidades de partículas que son sustancialmente más pequeñas o más grandes que el intervalo de tamaños diana. Las partículas más pequeñas presentan un problema por cuanto pueden migrar al interior de las capas de fibras durante la formación y curado del laminado, en el que su eficacia como agente de refuerzo de intercalación disminuye. Las partículas más grandes presentan un problema con respecto a una posible alteración de la zona de intercalación durante el curado del laminado, debido a su tamaño relativamente grande.

La presente descripción implica proporcionar capas de polímero termoplástico estructurado que son uniformemente gruesas y contienen fibras insolubles que no pueden entrar posiblemente en las capas de fibras estructurales. Los

5 grosos y densidades de las capas se escogen de manera que la cantidad de agente de refuerzo termoplástico insoluble situado en la zona de intercalación cae dentro del mismo intervalo como se proporciona usando las resinas descritas anteriormente que contienen partículas termoplásticas insolubles. La presente invención proporciona la ventaja dual de asegurarse de que todo el agente de refuerzo termoplástico insoluble que está presente en el prepreg permanece en las zonas de intercalación de los laminados, mientras que al mismo tiempo se asegura de que la zona de intercalación no se ve alterada debido a variaciones en los tamaños y formas del material termoplástico.

10 Las propiedades únicas de los velos ligeros de fibras termoplásticas, y de otras capas similares de polímero termoplástico estructurado, hacen posible curar los laminados usando velos en un procedimiento fuera de autoclave. Este procedimiento de curado a presión relativamente baja y de bajo coste se puede usar debido a que la tolerancia al daño (por ejemplo, Compresión Tras Impacto – CAI) del laminado curado no es sustancialmente menor que la tolerancia al daño lograda usando la mayor presión y mayor gasto de un autoclave. Por el contrario, el curado fuera de autoclave de los laminados que tienen zonas de intercalación que se han hecho tenaces con partículas termoplásticas insolubles produce laminados curados que tienen tolerancias al daño que están significativamente reducidas.

15 Para usos estructurales en aplicaciones aeroespaciales y en otras aplicaciones de gran tolerancia, se prefiere que un laminado según la presente invención que comprende 32 capas de prepreg de peso de área de fibra de 145 gsm en una disposición de apilamiento casi isotrópico tenga un valor de CAI a 30 kJ (según AITM 1.0010 o EN6038) mayor que 250 MPa, preferiblemente mayor que 300 MPa.

20 La descripción se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (Prepreg A)

25 Se obtuvo una lámina de fibra UD de 145 gsm IM7-12K rodeada en ambos lados por una lámina de estructura abierta (4 gsm (128D04 de Protecnic, Francia)). A partir de esta lámina de estructura abierta y de la fibra UD se obtuvo un prepreg aplicando a un lado cualquiera una película de resina M56 a base de epoxi (una mezcla de resina epoxídica MY721 (disponible de Huntsman) con agente de curado de polietersulfona y metilbisanilina disuelto) de 36 gsm, y haciéndola pasar a través de rodillos de consolidación para formar un prepreg. El prepreg resultante tuvo un contenido de resina de 32%.

Ejemplo 2 Comparativo (Prepreg B)

30 Se fabricó un prepreg comparativo como en el Ejemplo 1 usando la fibra UD, pero sin el velo, para formar un prepreg del mismo peso de área y con un contenido de resina de 35%.

Ejemplo 3 (Prepreg C)

35 Se fabricó un prepreg aplicando películas de resina M56 de 36 gsm a un lado cualquiera de fibra UD de 134 gsm AS7-12K, y haciéndolas pasar a través de rodillos de consolidación. Subsiguientemente, entonces se aplicó el velo 128D04 a un lado del prepreg antes de hacerlo pasar a través de un conjunto adicional de rodillos de consolidación. El prepreg resultante según la invención tuvo un contenido de resina de 35%.

Ejemplo 4 Comparativo (Prepreg D)

Se obtuvo un prepreg comparativo según el Ejemplo 3, pero sin la lámina de estructura abierta, y tuvo un contenido de resina de 35%.

Ejemplo 5 Comparativo (Prepreg E)

40 Se produjo una resina M56 modificada añadiendo durante el mezclamiento 10% de partículas de Orgasol 1002 DNAT1 (PA6 de 20 micrómetros), disponible de Arkema. A partir de esta resina M56 modificada se obtuvo un prepreg aplicando una película de 39 gsm a un lado cualquiera de fibras UD de 145 gsm IM7-12K, y haciéndolas pasar a través de rodillos de consolidación para formar un prepreg. El prepreg resultante tuvo un contenido de resina de 35%.

45 **Ejemplo 6 Comparativo (Prepreg F)**

Se produjo una resina M56 modificada añadiendo, durante el mezclamiento, 10% de partículas Micropan 777 (PA6 de 7 micrómetros) disponible de Chemopharma, República Checa. Un prepreg con un contenido de resina de 35% con fibras de 145 gsm IM7-12K se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 5.

Fabricación de laminados compuestos

50 Los prepreps A-F se usaron para fabricar laminados casi isotrópicos de 32 capas de tamaño 400 x 400 mm. Las capas se redujeron en volumen cada cuatro capas. Los laminados se curaron en una bolsa de vacío dentro de un horno en el que circula aire, según el siguiente ciclo de curado.

ES 2 717 449 T3

aumento hasta 110°C a 1°C/min.

mantenimiento a 110°C durante 60 minutos

aumento a 1°C/min. hasta 180°C

mantenimiento a 180°C durante 120 minutos.

- 5 El nivel de vacío se redujo hasta la mitad de vacío -0,05 MPa (-0,5 bares) después del final del mantenimiento a 110°C. Antes de eso, el nivel de vacío era mayor que -0,09 MPa (-0,9 bares).

Los laminados producidos se denominaron laminados A-F, según sus prepregs correspondientes.

Grosor del laminado

- 10 En la Tabla 1 más abajo se muestra el grosor del laminado y el grosor de la capa curada. Una comparación de A con B, y de C con D, muestra que el uso del termoplástico estructurado no incrementa el grosor del laminado, incluso cuando se cura solamente con presión de vacío.

Tabla 1

Laminado	Grosor del laminado (mm)	Grosor de la capa curada cpt (mm)
A	4,70	0,147
B (Comparativo)	4,77	0,149
C	4,51	0,141
D (Comparativo)	4,41	0,138
E (Comparativo)	4,78	0,149
F (Comparativo)	4,99	0,156

Medidas de CAI

- 15 Los laminados A-F se evaluaron para determinar la resistencia a la compresión tras impacto según el método de ensayo AITM 1.0010 (EN6038). Se puede observar que los laminados según la invención (A y C) tienen resistencias de CAI significativamente mejoradas con respecto a laminados sin una lámina de estructura abierta (B y D). El laminado A, que usa las mismas fibras IM7-12K como laminados E y F, tuvo un valor de CAI significativamente mayor. Esto demuestra la ventaja de usar capas de polímero termoplástico estructurado según la invención, en lugar de partículas termoplásticas, cuando se cura fuera del autoclave.
- 20

Tabla 2

Energía de impacto (J)	Resistencia de la CAI (MPa)					
	A	B	C	D	E	F
10	411	348	-	-	338	338
20	411	276	-	-	309	307
25	326	259	-	-	272	255
30	339	223	277	184	280	246
40	285	217	-	-	225	235
50	250	180	-	-	215	204

Otras propiedades mecánicas

- 25 Se ensayaron otras propiedades del material compuesto para los materiales C y D según la tabla a continuación. Los resultados demuestran que el velo no tiene ningún efecto perjudicial sobre estas otras propiedades.

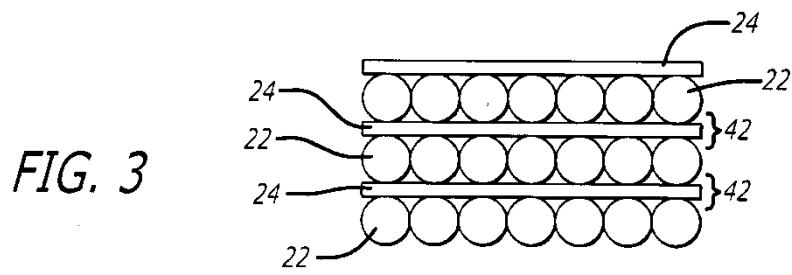
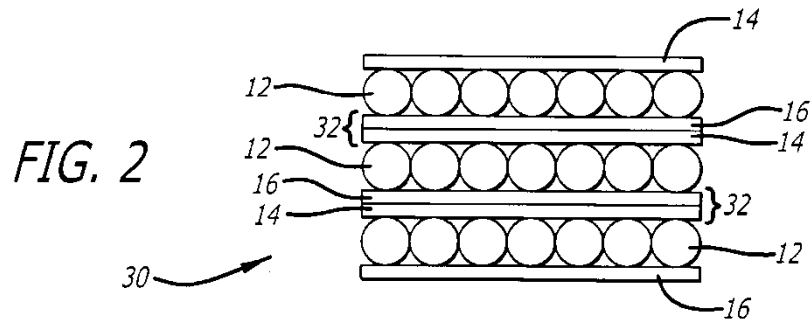
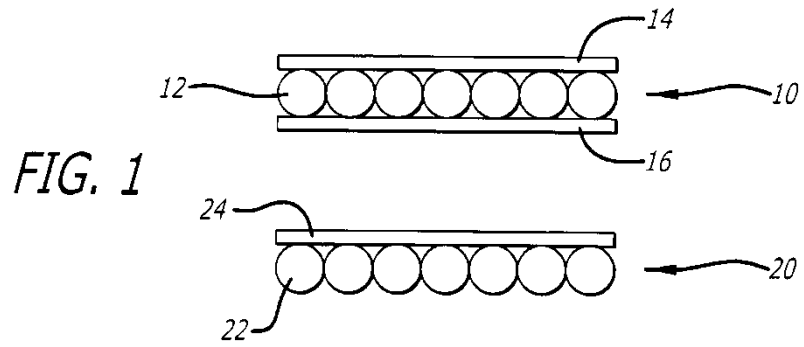
Tabla 3

Ensayo	Estándar del ensayo	Condiciones	Laminado C	Laminado D (Comparativo)
Resistencia OHC (MPa)	AITM 1.0008	70°C Húmedo	246	230
Resistencia OHT (MPa)	AITM 1.0007	70°C Húmedo	339	352

5 Habiéndose así descrito realizaciones ejemplares de la presente invención, se debería observar por los expertos en la técnica que las descripciones aquí son solamente ejemplares, y que se pueden hacer otras diversas alternativas, adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. En consecuencia, la presente invención no está limitada por las realizaciones descritas anteriormente, sino que está únicamente limitada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de un prepreg (10, 20) para uso en la obtención de un laminado no curado que comprende una pluralidad de capas fibrosas (12, 22) y una resina termoendurecible no curada, en el que dichas capas fibrosas están separadas por una zona de intercalación situada entre capas fibrosas adyacentes, comprendiendo dicho prepreg:
- una capa fibrosa, en la que las fibras son unidireccionales;
 - una capa de un polímero termoplástico estructurado (14, 16, 24) situada en cada lado de dicha capa fibrosa, estando dicho polímero termoplástico estructurado en forma de un velo no tejido de fibras de polímero termoplástico insolubles en dicha resina termoendurecible, y teniendo un grosor de 2 a 35 micrómetros y un peso por unidad de área de 2 a 10 gramos por metro cuadrado; y
 - una resina termoendurecible no curada;
- 10 comprendiendo dicho procedimiento proporcionar una capa fibrosa que comprende fibras unidireccionales secas que tienen una capa de polímero termoplástico estructurado en contacto con cada lado de dicha capa fibrosa, y poner en contacto con una cara externa de al menos una de las capas de polímero termoplástico estructurado una capa de resina curable que comprende resina termoendurecible, y comprimir juntas la resina, las fibras y las capas de polímero termoplástico estructurado, suficientemente para inducir la impregnación al menos parcial de la resina en los intersticios entre las fibras.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento incluye la etapa de fundir o reblandecer parcialmente las fibras de polímero termoplástico para enlazarlas a las fibras unidireccionales antes de ponerlas en contacto con la resina termoendurecible curable.
- 20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que dicha resina termoendurecible no curada comprende al menos una resina epoxídica y un agente de refuerzo termoplástico.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho agente de refuerzo termoplástico se selecciona del grupo que consiste en polietersulfona y polieterimida.
- 25 5. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho polímero termoplástico estructurado comprende poliamida.



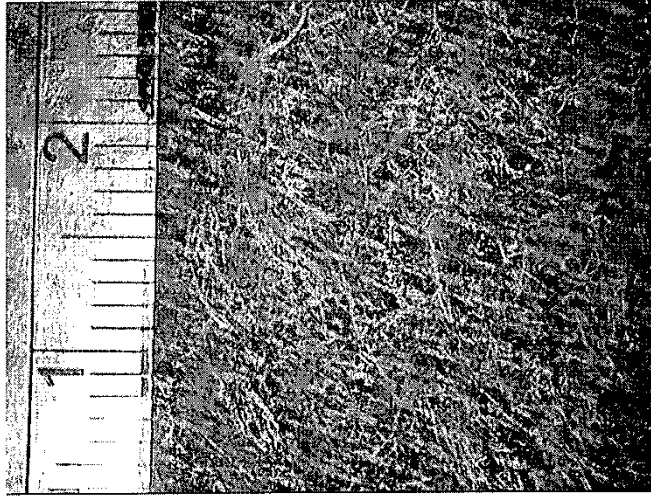


FIG. 4

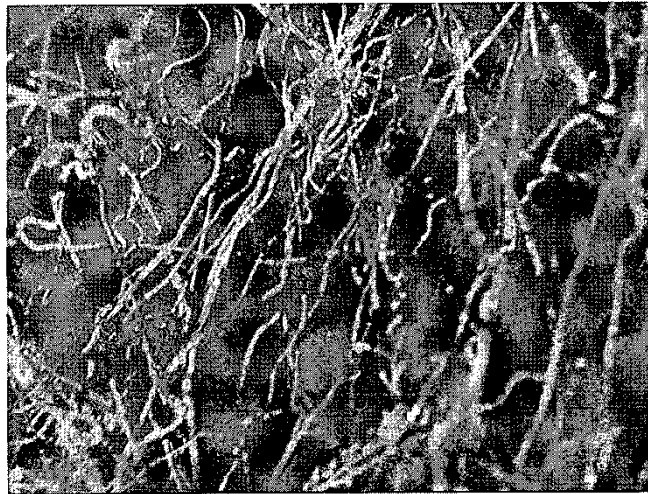


FIG. 5