

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 178**

51 Int. Cl.:

<b>B05D 7/00</b>	(2006.01) <b>B32B 7/12</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/02</b>	(2006.01) <b>B32B 27/20</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01) <b>B32B 37/12</b>	(2006.01)
<b>C09J 5/02</b>	(2006.01) <b>C09J 163/00</b>	(2006.01)
<b>B29C 70/54</b>	(2006.01)	
<b>B29C 65/48</b>	(2006.01)	
<b>B29C 65/50</b>	(2006.01)	
<b>B29C 65/00</b>	(2006.01)	
<b>B32B 5/12</b>	(2006.01)	
<b>B32B 7/06</b>	(2009.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014 PCT/US2014/044828**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15026441**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14742664 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3036049**

54 Título: **Unión de materiales compuestos**

30 Prioridad:

**22.08.2013 US 201361868640 P**

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

**20.01.2020**

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)  
504 Carnegie Center  
Princeton, NJ 08540, US**

72 Inventor/es:

**MACADAMS, LEONARD y  
KOHLI, DALIP K.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 738 178 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

## Unión de materiales compuestos

## Antecedentes

5 La unión adhesiva se ha utilizado convencionalmente como un método para unir estructuras compuestas, tales como las que se utilizan en la industria aeroespacial. Actualmente, la unión adhesiva de estructuras compuestas se realiza predominantemente por una de tres formas: (1) co-curado, (2) co-unión, y (3) unión secundaria.

10 El "co-curado" implica unir partes compuestas sin curar mediante curado y unión simultáneos, en donde las partes compuestas se curan juntas con el adhesivo, lo que da como resultado una unión química. Sin embargo, es difícil aplicar esta técnica a la unión de materiales preimpregnados sin curar para fabricar piezas estructurales grandes con formas complejas. Los materiales compuestos no curados, p. ej., materiales preimpregnados, son pegajosos (es decir, pegajosos al tacto) y carecen de la rigidez necesaria para ser autosuficientes. Como tales, los materiales compuestos no curados son difíciles de manipular. Por ejemplo, es difícil ensamblar y unir materiales compuestos no curados en herramientas con formas tridimensionales complejas.

15 La "co-unión" implica unir una parte compuesta pre-curada a una parte compuesta no curada mediante una unión adhesiva, en donde el adhesivo y la parte compuesta no curada se curan durante la unión. El material compuesto pre-curado requiere habitualmente una etapa adicional de preparación de la superficie antes de la unión adhesiva.

La "unión secundaria" es la unión de partes compuestas pre-curadas mediante unión adhesiva, en donde solo el adhesivo está siendo curado. Este método de unión requiere típicamente la preparación de la superficie de cada una de las partes compuestas curadas previamente en las superficies de unión.

20 El tratamiento adecuado de la superficie para la co-unión y la unión secundaria es un requisito previo para lograr el nivel más alto de integridad de la línea de unión en estructuras unidas adhesivamente. La integridad de la línea de unión, en general, se refiere a la calidad y robustez generales de la interfaz unida. Procedimientos convencionales de co-unión y unión secundaria incluyen típicamente un tratamiento de la superficie de las estructuras compuestas de acuerdo con las especificaciones del fabricante antes de la unión con adhesivo. Los tratamientos de la superficie incluyen, pero no se limitan a granallado, lijado, capa desprendible, imprimación, etc. Como ejemplo, el documento US 2013/129957 A1 describe el uso de una capa desprendible que proporciona una superficie adherible capaz de co-unión y unión secundaria con otro sustrato compuesto. Estos métodos de tratamiento de la superficie mejoran la adherencia, predominantemente por la rugosidad mecánica de la superficie. La superficie rugosa permite una mejor adhesión debido al enclavamiento mecánico en la interfaz de unión. Dicha co-unión o unión secundaria de estructuras compuestas pre-curadas tiene una limitación, en el sentido de que el mecanismo de unión se produce solo a través de un enclavamiento mecánico sin formación de enlaces químicos como en la unión por co-curado. Dichos tratamientos de superficie, si se realizan incorrectamente, podrían convertirse en una fuente de fallo de la unión durante el uso de la estructura final unida. Además, en ausencia de la formación de un enlace químico en la interfaz de un ensamblaje unido de material compuesto, la evaluación de la calidad de la línea de unión es fundamental para garantizar que se haya producido la unión correcta. Desafortunadamente, la evaluación de la calidad de la línea de unión es a menudo difícil y las técnicas actuales conocidas en la técnica para medir la calidad de la línea de unión no son adecuadas para medir y evaluar todas las fuentes potenciales de uniones débiles.

40 En la industria aeroespacial, los adhesivos se utilizan típicamente en combinación con sujetadores mecánicos (p. ej., remaches, tornillos y pernos) para asegurar de manera segura y fiable materiales estructurales. Rara vez se utilizan adhesivos estructurales como único mecanismo para unir partes estructurales en una aeronave. Las piezas unidas mediante adhesivo exhiben ventajas significativas sobre las piezas unidas por sujetadores mecánicos, que incluyen: peso más liviano, concentraciones reducidas de tensión, durabilidad, menor conteo de piezas, etc. A pesar de estos beneficios, el uso de la unión adhesiva se limita, en parte, a la dificultad de evaluar la integridad de la línea de unión. Actualmente, no existe método no destructivo alguno para medir la resistencia de la unión de las piezas unidas. La única forma de medir la resistencia de una unión unida mediante adhesivo es encontrar la resistencia máxima, que se obtiene al romper la unión. Por razones obvias, este tipo de ensayo destructivo no es práctico en un entorno de fabricación industrial, tal como el montaje de una aeronave. Más aún, someter a prueba un gran número de muestras para determinar la capacidad de carga media de un adhesivo no garantiza que todas y cada una de las estructuras unidas tengan la resistencia de unión esperada.

50 Con el fin de cumplir con determinados requisitos de certificación de la aviación en países tales como los Estados Unidos, actualmente se requiere una redundancia estructural de las estructuras primarias. Los métodos de unión actuales más modernos no pueden satisfacer esos requisitos. Actualmente, solo las estructuras co-curadas están certificadas por la Administración Federal de Aviación (FAA) en los Estados Unidos para estructuras primarias y se

utilizan ampliamente en la industria aeroespacial. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de un método o una tecnología de unión mediante adhesivo que se pueda utilizar en un entorno de fabricación como método para crear enlaces químicos fiables y de alta resistencia al tiempo que proporciona una excelente reproducibilidad de la calidad de la línea de unión. Además, sigue existiendo la necesidad de un método de unión que pueda satisfacer los requisitos de redundancia estructural (p. ej., los establecidos por la FAA en los Estados Unidos) sin añadir etapas de fabricación adicionales.

#### Sumario

La presente divulgación proporciona una capa desprendible rica en resina compuesta de una tela tejida impregnada con una matriz de resina que es diferente de la matriz de resina del material preimpregnado compuesto. La capa desprendible está diseñada de manera que puede co-curarse con un sustrato compuesto (p. ej., un material preimpregnado u hoja de laminado), y al retirar la capa desprendible, queda una película delgada y continua de resina de capa desprendible en la superficie curada del sustrato compuesto completamente curado, pero la resina de capa desprendible está parcialmente curada. La película de resina de capa desprendible parcialmente curada proporciona una superficie que tiene grupos funcionales químicamente reactivos capaces de reaccionar químicamente con una resina adhesiva en una etapa de unión posterior. Esta capa desprendible está diseñada de manera que se puede aplicar a diversos sustratos compuestos, tales como materiales preimpregnados, para modificar sus superficies para obtener propiedades de adhesión y unión mejoradas. Como tal, la capa desprendible descrita en esta memoria ofrece un cambio gradual en la tecnología de unión frente a las metodologías actuales del estado de la técnica.

En esta memoria también se describe un nuevo método de preparación de superficies antes de la unión adhesiva. Este método de preparación de la superficie implica la aplicación de la capa desprendible rica en resina arriba comentada sobre un sustrato compuesto curable, basado en resina, seguido de co-curado. Después del co-curado, el sustrato compuesto está completamente curado, pero la resina de la matriz en la capa desprendible permanece parcialmente curada. Cuando se retira la capa desprendible, se revela una superficie rugosa y unible con grupos funcionales químicamente activos. También se describe un método para unir el sustrato compuesto con una superficie unida químicamente activa a otro sustrato compuesto para formar una estructura unida covalentemente.

#### Breve descripción de los dibujos

Las FIGS. 1A-1C ilustran un método de preparación de la superficie de un sustrato compuesto para la unión adhesiva, de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

Las FIGS: 1D-1E ilustran la unión adhesiva de sustratos compuestos después de la preparación de la superficie. La FIG. 2A ilustra esquemáticamente una capa desprendible rica en resina laminada sobre un sustrato compuesto reforzado con fibra.

La FIG. 2B ilustra esquemáticamente el sustrato compuesto mostrado en la FIG. 2A después del co-curado y la eliminación de la capa desprendible.

La FIG. 3 muestra una pluralidad de capas de material preimpregnado no curadas dispuestas junto con una capa desprendible rica en resina, seguido de co-curado, de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La FIG. 4 muestra el espectro FT-IR (infrarrojo de transformada de Fourier) de una capa desprendible que contiene una relación 1:1 de agente curativo epoxi.

La FIG. 5 muestra el espectro FT-IR de una capa desprendible que contiene una deficiencia en agente curativo.

La FIG. 6 es un gráfico que muestra el análisis termomecánico (TMA) de diferentes sistemas de capas desprendibles de acuerdo con un ejemplo.

#### Descripción detallada

El nuevo método de preparación de superficies descrito en esta memoria permite la creación de una superficie compuesta químicamente activa que se puede unir químicamente a otro sustrato mediante el uso de un adhesivo a base de resina. Una ventaja de este método de unión es que se crea una unión química entre la superficie compuesta y el adhesivo, lo que resulta en una unión más fuerte entre sustratos compuestos. Otra ventaja de este procedimiento es que minimiza el efecto de la contaminación en las superficies de unión de los sustratos compuestos. Además, este método de unión se puede poner en práctica a escala industrial y no requiere cambios sustanciales en la infraestructura que se está utilizando actualmente en la industria.

El método de unión descrito en esta memoria permite una forma de lograr un método de unión certificable mediante la creación de grupos funcionales químicamente reactivos en la superficie a unir, dando como resultado una estructura co-curada. En consecuencia, el nuevo método de unión descrito en esta memoria proporciona una manera de satisfacer los requisitos de redundancia estructural tales como los establecidos por la FAA en los Estados Unidos sin añadir etapas adicionales de fabricación.

La superficie compuesta químicamente activa mencionada anteriormente se crea utilizando una capa desprendible rica en resina. Las **FIGS. 1A-1C** ilustran cómo se utiliza una capa desprendible rica en resina para crear una superficie unible con grupos funcionales químicamente activos. Haciendo referencia a la **FIG. 1A**, una capa desprendible curable 10 se lamina primero sobre una superficie más externa de un sustrato compuesto 11 no curado o curable. El sustrato compuesto no curado/curable está compuesto por fibras de refuerzo infundidas o impregnadas con una resina de matriz no curada o curable, que contiene uno o más resinas termoestables. La capa desprendible curable 10 está compuesta por una tela tejida infundida o impregnada con una resina de matriz curable que es diferente de la resina de matriz no curada/curable del sustrato compuesto. La resina de matriz de la capa desprendible 10 también contiene una o más resinas termoestables; sin embargo, está formulada de modo que la resina de la capa desprendible solo se cura parcialmente cuando el sustrato compuesto 11 se cura completamente bajo las mismas condiciones de curado. A continuación, el co-curado de la capa desprendible 10 y el sustrato compuesto 11 se lleva a cabo calentando a temperatura(s) elevada(s) durante un período de tiempo predeterminado hasta que el sustrato compuesto 11 esté completamente curado, pero la capa desprendible 10 está solo parcialmente curada. Como resultado del co-curado, la resina de matriz de la capa desprendible se entremezcla y reacciona con la resina de matriz compuesta. La reología y la cinética de curado de la resina de la capa desprendible se controlan para obtener la cantidad deseada de mezcla entre la matriz de resina de la capa desprendible y la matriz de resina del sustrato compuesto para maximizar el co-curado de la matriz de resina, asegurando así que una cantidad suficiente de resina desprendible permanezca en la superficie después del co-curado. Después del co-curado, la capa desprendible (que incluye el tejido en ella) se desprende (**FIG. 1B**) para proporcionar una superficie áspera y adherible 12 con grupos funcionales químicamente activos (**FIG 1C**). La superficie áspera y unible 12 se proporciona mediante una película delgada de resina de capa desprendible parcialmente curada que permanece en el sustrato compuesto 11 después de la separación de la capa desprendible.

El co-curado de la capa desprendible 10 y el sustrato compuesto 11 se puede llevar a cabo a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente a 375°F (191°C) durante 1 h - 12 h a presiones que varían de 0 psi a 80 psi (0 MPa - 0,55 MPa). Además, el co-curado se puede lograr en un autoclave o mediante un procedimiento fuera del autoclave en el que no se aplica presión externa.

El sustrato compuesto curado 11 con la superficie unible 12 se puede unir a otro sustrato compuesto 13 con una película adhesiva curable, basada en resina 14 emparedada entre los sustratos y en contacto con la superficie unible 12 tal como se muestra en la **FIG. 1D**. La película adhesiva a base de resina 14 está en estado no curado o parcialmente curado y posee grupos químicos funcionales que son capaces de reaccionar con los grupos funcionales químicamente activos en la superficie unible 12. Durante un tratamiento térmico posterior para afectar a la unión, estos grupos funcionales reaccionan entre sí para formar enlaces químicos o covalentes.

El sustrato compuesto 13 puede ser un sustrato compuesto curado que ha sido sometido a la misma preparación de la superficie de la capa desprendible que se describe para el sustrato compuesto 11 con el fin de formar una superficie de unión homóloga con grupos funcionales químicamente activos. Los sustratos compuestos unidos 11 y 13 se someten luego a un tratamiento térmico a temperatura(s) elevada(s) para curar el adhesivo, lo que da como resultado una estructura 15 unida covalentemente (**FIG. 1E**) – a lo que se alude como unión secundaria. La película adhesiva 14 se puede aplicar a una o ambas superficies adheribles 12 del sustrato compuesto 11 y la superficie adherible del sustrato compuesto 13.

Alternativamente, la superficie unible del sustrato compuesto 13 puede prepararse mediante otros tratamientos de superficies conocidos, tales como la limpieza con chorro de arena, la limpieza con chorro de granalla, la preparación de la superficie de la capa desprendible seca, etc. La "capa desprendible seca" es una tela seca y tejida (sin resina), generalmente hecha de nailon, vidrio o poliéster, que se aplica a la superficie de unión del sustrato compuesto, seguido de curado. Después del curado, la capa desprendible seca se separa para revelar una superficie de unión texturizada.

En otra realización, el sustrato compuesto 13 está en un estado no curado cuando está unido al sustrato compuesto curado 11. En tal caso, el sustrato compuesto no curado 13 y la película adhesiva curable 14 se curan simultáneamente en una etapa de calentamiento posterior. A esto se alude como co-unión.

Durante la co-unión o unión secundaria de los sustratos compuestos de acuerdo con los métodos descritos en esta memoria, se forman enlaces químicos o covalentes entre los restos reactivos presentes en el adhesivo a base de resina y los grupos funcionales químicamente reactivos en la superficie unible del sustrato compuesto derivado de la capa desprendible rica en resina. Como resultado, la estructura unida covalentemente no tiene esencialmente una interfaz de adhesivo compuesto. La presencia de los grupos funcionales químicamente activos en la superficie unible descrita en esta memoria optimiza el proceso de unión posterior aumentando la resistencia de la unión entre los sustratos unidos y mejorando la fiabilidad de la unión. Además, la estructura unida covalentemente es más

resistente a la contaminación que las estructuras unidas preparadas por co-unión convencional o procesos de unión secundaria.

5 Los términos "curado" y "curar", tal como se utilizan en esta memoria, abarcan la polimerización y/o reticulación de un material polimérico producidas mediante la mezcla de componentes base, el calentamiento a temperaturas elevadas, la exposición a la luz ultravioleta y la radiación. "Completamente curado", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere al 100% del grado de curado. "Curado parcialmente", tal como se utilizan en esta memoria, se refiere a menos del 100% de grado de curado.

10 La resina de la capa desprendible puede contener uno o más agentes de curado (o curativos), o puede estar desprovista de cualquier agente de curado. En realizaciones en las que la resina de la capa desprendible contiene un agente de curado, el grado de curado de la capa de desprendimiento parcialmente curada después del curado simultáneo con el sustrato compuesto puede estar dentro del intervalo de 10% -75% de curado total, p. ej., 25% - 75% o 25%-50%. En realizaciones en las que la resina de la capa desprendible no contiene agente de curado alguno, la capa de desprendimiento no está curada en su mayor parte después del curado con el sustrato compuesto, excepto en la interfaz de la capa de desprendimiento compuesto.

15 El grado de curado de un sistema de resina termoestable se puede determinar por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Un sistema de resina termoestable sufre una reacción química irreversible durante el curado. A medida que los componentes del sistema de resina se curan, el calor se desprende de la resina, que se controla mediante el instrumento DSC. El calor de curado se puede utilizar para determinar el porcentaje de curado del material de resina. Como ejemplo, el siguiente cálculo simple puede proporcionar esta información:

20

$$\% \text{ Curado} = [\Delta H_{\text{no curado}} - \Delta H_{\text{curado}}] / [\Delta H_{\text{curado}}] \times 100$$

#### Capa desprendible

25 La capa desprendible rica en resina de la presente divulgación está compuesta por un tejido impregnado con una resina de matriz curable, y tiene un contenido en resina de al menos 20% en peso, basado en el peso total de la capa desprendible, dependiendo del tipo específico de tejido que esté siendo impregnado. En determinadas realizaciones, el contenido de resina está dentro del intervalo de 20%-80% en peso, preferiblemente 20%-50%. En una realización, la capa desprendible rica en resina de la presente divulgación contiene, basado en el peso total de la capa desprendible: 20 % en peso – 80 % en peso de resina de matriz termoestable, 2 % en peso – 20 % en peso de agente(s) de curado y 5% en peso - 40% en peso de modificadores adicionales o aditivos de cargas.

30 La **FIG. 2A** ilustra esquemáticamente una capa desprendible rica en resina laminada sobre un sustrato compuesto reforzado con fibra. La **FIG. 2B** ilustra esquemáticamente el sustrato compuesto con una capa residual de resina de capa desprendible que permanece después del co-curado y la separación de la capa desprendible. La línea de fractura durante el desprendimiento se encuentra en la interfaz de fibra-resina, pero no dentro del tejido. La composición de resina de la capa desprendible y la construcción del tejido se seleccionan de manera que no queden  
35 fibras rotas en la superficie del sustrato compuesto después de que se haya separado la capa desprendible. Preferiblemente, la resina de la capa desprendible que permanece en la superficie del sustrato compuesto después del curado tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) más baja que la de la matriz de resina compuesta debido a un curado incompleto. La  $T_g$  más baja de la resina también permite que la resina de la capa desprendible de la superficie experimente un flujo viscoso durante una etapa de unión posterior, creando con ello una condición en la  
40 que la resina de la capa desprendible se puede mezclar con la resina adhesiva.

En una realización, la resina de matriz de la capa desprendible se forma a partir de una composición de resina curable que incluye: una o más resinas termoestables; al menos un agente de curado; y, opcionalmente, aditivos, modificadores y cargas. De acuerdo con otra realización, la composición de resina de la capa desprendible contiene una o más resinas termoestables, pero no incluye agente de curado alguno.

45 Resinas termoestables adecuadas incluyen, pero no se limitan a compuestos epoxi, fenólicos, fenoles, ésteres de cianato, bismaleimidias, benzoxazinas, polibenzoxazinas, polibenzoxazonas, combinaciones de los mismos y sus precursores.

50 Son particularmente adecuadas las resinas epoxídicas multifuncionales (o poliepóxidos) que tienen una pluralidad de grupos funcionales epóxido por molécula. Los poliepóxidos pueden ser compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los poliglicidil éteres, que se preparan por reacción de epiclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en presencia de álcali. Por lo tanto, polifenoles adecuados son, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona,

bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), flúor 4,4'-dihidroxi benzofenona, bisfenol Z (4,4'-ciclohexilidenbisfenol) y 1,5-hidroxinaftaleno. Otros polifenoles adecuados como base para los poliglicidil éteres son los productos de condensación conocidos de fenol y formaldehído o acetaldehído del tipo de resina novolaca.

5 Ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas incluyen diglicidil éteres de bisfenol A o bisfenol F, p. ej., EPON™ 828 (resina epoxídica líquida), D.E.R. 331, D.E.R. 661 (resinas epoxídicas sólidas) disponibles de Dow Chemical Co.; triglicidil éteres de aminofenol, p. ej., ARALDITE® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 de Huntsman Corp. Ejemplos adicionales incluyen resinas epoxídicas de novolaca basadas en fenol, disponibles comercialmente como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 y DEN 485 de Dow Chemical Co; resinas epoxídicas de novolaca basadas  
10 en cresol disponibles comercialmente como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba-Geigy Corp.; resinas epoxídicas de novolaca hidrocarbonadas disponibles comercialmente como TACTIX® 71756, TACTIX® 556 y TACTIX® 756 de Huntsman Corp.

La composición de resina desprendible es preferiblemente un sistema de una parte que se ha de curar a una temperatura elevada y, por lo tanto, contiene uno o más agentes de curado. Agentes de curado de este tipo son capaces de lograr la reticulación o el curado de componentes selectivos de la composición de resina desprendible o laminada cuando se calientan a una temperatura superior a la temperatura ambiente. Para el propósito comentado en esta memoria, la cantidad de agentes de curado se selecciona de modo que haya preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 equivalente de agente de curado por un equivalente de molécula epoxi, más preferiblemente entre 0,1 - 0,5. La relación exacta entre el agente de curado y el epoxi se selecciona de manera  
15 que el número óptimo de grupos funcionales de superficie químicamente activos se conserva después del co-curado con el sustrato compuesto. Agentes de curado adecuados para la resina de la capa desprendible pueden incluir, pero no se limitan a, aminas alifáticas y aromáticas, complejos de trifluoruro de boro, guanidinas, dicianidamida, bisureas (p. ej., 2,4-tolueno bis-(dimetil urea), 4,4'-metilénbis-(fenil dimetilurea) y diaminodifenilsulfona (p. ej., 4,4'-diaminodifenilsulfona o 4,4'-DDS). Se pueden utilizar uno o más agentes de curado y la cantidad total de agente(s)  
20 de curado puede estar dentro del intervalo del 2% - 20% en peso, basado en el peso total de la composición de resina.

Cargas inorgánicas en forma de partículas (p. ej., polvo) también se pueden añadir a la composición de resina desprendible como un componente modificador de la reología para controlar el flujo de la composición resinosa y para prevenir la aglomeración en la misma. Cargas inorgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a sílice pirógena, talco, mica, carbonato de calcio, alúmina, calizas molidas o precipitadas, polvo de cuarzo, óxido de zinc, óxido de calcio y dióxido de titanio. Si están presentes, la cantidad de cargas en las composiciones de resina desprendible puede ser de 0,5% a 40% en peso, preferiblemente 1-10% en peso, más preferiblemente 1-5% en peso, basado en el peso total de la composición de resina.  
30

La capa desprendible rica en resina puede formarse recubriendo la composición de resina arriba descrita sobre la tela tejida con el fin de impregnar completamente los hilos en la tela utilizando procedimientos convencionales de revestimiento con disolvente o de masa fundida caliente. La capa desprendible húmeda se deja secar, si es necesario, para reducir el contenido volátil, preferiblemente a menos del 2% en peso. El secado se puede hacer secando al aire a temperatura ambiente durante la noche y luego secando en horno a 140°F - 170°F, o secando en horno a temperatura elevada, según sea necesario, para reducir el tiempo de secado. Posteriormente, la capa desprendible rica en resina seca puede protegerse mediante la aplicación de papeles desprendibles eliminables o películas sintéticas (p. ej., películas de poliéster) en caras opuestas. Dichos papeles desprendibles o películas sintéticas deben separarse antes de utilizar la capa desprendible para la unión a la superficie.  
35  
40

En una realización, la relación de resina(s) termoestable(s) y agente(s) de curado en la composición de la resina de capa desprendible se ajusta de manera que la composición contenga una deficiencia en la cantidad de agente(s) de curado que es necesaria para reaccionar con el 100% de la(s) resina(s) termoestable(s) y, en consecuencia, debido a esta deficiencia, habrá grupos funcionales sin reaccionar o no reticulados del material de resina termoendurecible al final de un ciclo de curado predeterminado. Por ejemplo, si se necesita una cantidad X de un agente de curado para lograr un grado de curado del 100% en un ciclo de curado predeterminado, se puede utilizar una cantidad menor que X, p. ej., hasta un 80% de X, preferiblemente un 25%-50% de X, en la composición de la resina de la  
45  
50 capa desprendible para lograr el curado parcial. El material de resina termoestable contiene grupos funcionales sin reaccionar/no reticulados, que son la fuente de grupos funcionales químicamente activos para la superficie unible comentada anteriormente.

#### Sustratos Compuestos

Sustratos compuestos en este contexto se refieren a materiales compuestos de resina reforzados con fibra, incluyendo materiales preimpregnados o láminas preimpregnadas (tales como los que se utilizan para hacer  
55

estructuras compuestas aeroespaciales). La expresión "material preimpregnado", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a una capa de material fibroso (p. ej., haces de hilos unidireccionales o cintas, esterilla no tejida o capa de tejido) que se ha impregnado con una resina de matriz curable. La resina de matriz en los sustratos compuestos puede estar en un estado no curado o parcialmente curado. El material de refuerzo de fibra puede estar en forma de una capa de tela tejida o no tejida, o cinta unidireccional. "Cinta unidireccional" se refiere a una capa de fibras de refuerzo, que están alineadas en la misma dirección. La expresión "apilamiento de material preimpregnado", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a una pluralidad de capas de material preimpregnado que han sido depositadas en una disposición de apilamiento.

La disposición de las hojas preimpregnadas se puede realizar manualmente o mediante un proceso automatizado, tal como la colocación automatizada de cintas (ATL). Las capas preimpregnadas dentro del apilamiento pueden posicionarse en una orientación seleccionada una con respecto a la otra. Por ejemplo, los apilamientos de material preimpregnado pueden comprender capas de material preimpregnado que tienen arquitecturas de fibras unidireccionales, estando las fibras orientadas en un ángulo  $\theta$  seleccionado, p. ej.,  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  o  $90^\circ$ , con respecto a la dimensión más grande del apilamiento, tal como la longitud. Debe entenderse además que, en determinadas realizaciones, los materiales preimpregnados pueden tener cualquier combinación de arquitecturas de fibras, tales como fibras alineadas unidireccionalmente, fibras multidireccionales y telas tejidas.

De acuerdo con una realización (ilustrada en la **FIG. 3**), una pluralidad de capas de material preimpregnado no curadas 20 se pueden colocar junto con la capa desprendible 11 rica en resina, curable, arriba descrita como la capa más externa, seguida de co-curado y separación de la capa desprendible para proporcionar una superficie unible con grupos funcionales químicamente activos tal como se describe arriba con referencia a las FIGS. 1A-1C. Como ejemplos, el número de capas de material preimpregnado puede ser de 2 - 100 capas, o de 10 - 50 capas.

Materiales preimpregnados se pueden fabricar infundiendo o impregnando fibras continuas o telas tejidas con un sistema de resina de matriz, creando una lámina de material flexible y pegajosa. A esto se alude a menudo como un procedimiento de pre-impregnación. La especificación precisa de las fibras, su orientación y la formulación de la matriz de resina se pueden especificar para lograr el rendimiento óptimo para el uso previsto de los materiales preimpregnados. El volumen de fibras por metro cuadrado también se puede especificar de acuerdo con los requisitos.

En la pre-impregnación, las fibras de refuerzo se impregnan con la resina de la matriz de forma controlada y luego se congelan con el fin de inhibir la polimerización de la resina. Los materiales preimpregnados congelados se transportan y almacenan luego en estado congelado hasta que se necesitan. Cuando se fabrican piezas compuestas a partir de materiales preimpregnados, los materiales preimpregnados se descongelan a temperatura ambiente, se cortan a medida y se ensamblan en una herramienta de moldeo. Una vez en su lugar, los materiales preimpregnados se consolidan y curan bajo presión para lograr la fracción de volumen de fibra requerida con un mínimo de huecos.

El término "impregnar" se refiere a la introducción de un material de resina de matriz curable en las fibras de refuerzo para encapsular parcial o totalmente las fibras con la resina. La resina de la matriz para hacer materiales preimpregnados adopta la forma de películas o líquidos de resina. Además, la resina de matriz está en un estado curable/no curado antes de la unión. La impregnación puede ser facilitada mediante la aplicación de calor y/o presión.

Como ejemplo, el método de impregnación puede incluir:

- (1) Mover continuamente las fibras a través de un baño (calentado) de composición de resina de matriz de impregnación fundida para humedecer total o sustancialmente las fibras; o
- (2) prensar películas de resina superior e inferior contra fibras continuas, unidireccionales, dispuestas en paralelo o en una capa de tejido.

Las fibras de refuerzo en los sustratos compuestos (p. ej., materiales preimpregnados) pueden adoptar la forma de fibras cortadas, fibras continuas, filamentos, haces de hilos, haces, láminas, capas y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas también pueden adoptar cualquiera de las configuraciones unidireccionales (alineadas en una dirección), multidireccionales (alineadas en diferentes direcciones), no tejidas, tejidas, de punto, cosidas, enrolladas y trenzadas, así como esterillas arremolinadas, esterillas de fieltro y estructuras de esterilla cortadas. Las estructuras de fibras tejidas pueden comprender una pluralidad de haces de hilos tejidos, estando compuestos cada uno de los haces de hilos por una pluralidad de filamentos, p. ej., miles de filamentos. En realizaciones adicionales, los haces de hilos pueden mantenerse en posición mediante puntadas cruzadas, puntadas de punto de inserción de trama o una pequeña cantidad de aglutinante de resina, tal como una resina termoplástica.

Los materiales fibrosos incluyen, pero no se limitan a vidrio (incluyendo vidrio eléctrico o E), carbono, grafito, aramida, poliamida, polietileno (PE) de alto módulo, poliéster, poli-p-fenileno-benzoxazol (PBO), boro, cuarzo, basalto, material cerámico, y combinaciones de los mismos.

5 Para la fabricación de materiales compuestos de alta resistencia, tales como los de aplicaciones aeroespaciales y automotrices, se prefiere que las fibras de refuerzo tengan una resistencia a la tracción superior a 3500 MPa.

10 En general, la resina de matriz de los sustratos compuestos es similar a la de la resina de la capa desprendible. Contiene una o más resinas termoestables como el componente principal en combinación con pequeñas cantidades de aditivos, tales como agentes de curado, catalizadores, co-monomeros, agentes de control de la reología, agentes de pegajosidad, modificadores de la reología, cargas orgánicas o inorgánicas, agentes endurecedores termoplásticos o elastoméricos, estabilizadores, inhibidores, pigmentos/colorantes, ignífugos, diluyentes reactivos y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para modificar las propiedades de la matriz de resina antes o después del curado.

Las resinas termoestables que son adecuadas para la resina de la matriz de los sustratos compuestos son las arriba descritas en referencia a la resina de matriz de la capa desprendible.

15 Resinas epoxídicas adecuadas para la resina de matriz de los sustratos compuestos incluyen derivados de poliglicidilo de diamina aromática, monoaminas aromáticas primarias, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos. Ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas incluyen poliglicidil éteres de los bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y bisfenol K; y poliglicidil éteres de resinas epoxídicas de novolaca basadas en cresol y fenol.

20 La adición de agente(s) de curado y/o catalizador(es) puede aumentar la velocidad de curado y/o reducir las temperaturas de curado de la resina de la matriz. El agente de curado para resinas termoestables se selecciona adecuadamente de los agentes de curado conocidos, por ejemplo, guanidinas (incluidas guanidinas sustituidas), ureas (incluidas ureas sustituidas), resinas de melamina, guanamina, aminas (incluidas aminas primarias y secundarias, aminas alifáticas y aromáticas), amidas, anhídridos (incluidos los anhídridos policarboxílicos), y mezclas de los mismos.

Los agentes endurecedores pueden incluir polímeros termoplásticos y elastoméricos, y partículas poliméricas tales como partículas de caucho de núcleo-envoltura, partículas de poliimida, partículas de poliamida, etc.

Las cargas inorgánicas pueden incluir polvo de cuarzo de sílice pirógena, alúmina, cargas laminares, tales como mica, talco o arcilla (p. ej., caolín).

30 Adhesivo

El adhesivo para unir sustratos compuestos es una composición curable adecuada para el co-curado con sustratos compuestos sin curar o curables. La composición adhesiva curable puede comprender una o más resinas termoestables, agente(s) de curado y/o catalizador(es) y, opcionalmente, agentes endurecedores, materiales de carga, agentes de control de flujo, tintes, etc. Las resinas termoestables incluyen, pero no se limitan a resina epoxídica, de poliéster insaturado, bismaleimida, poliimida, éster de cianato, fenólico, etc.

Las resinas epoxídicas que se pueden utilizar para la composición adhesiva curable incluyen resinas epoxídicas multifuncionales que tienen una pluralidad de grupos epoxi por molécula, tales como los descritos para la resina de la matriz de la capa desprendible y el sustrato compuesto.

40 Los agentes de curado pueden incluir, por ejemplo, guanidinas (incluyendo guanidinas sustituidas), ureas (incluyendo ureas sustituidas), resinas de melamina, guanamina, aminas (incluyendo aminas primarias y secundarias, aminas alifáticas y aromáticas), amidas, anhídridos, y mezclas de los mismos. Son particularmente adecuados los agentes de curado basados en aminas latentes, que pueden activarse a una temperatura superior a 160°F (71°C), preferiblemente mayor que 200°F, por ejemplo, 350°F. Ejemplos de agentes de curado basados en aminas latentes adecuados incluyen diciandiamida (DICY), guanamina, guanidina, aminoguanidina y derivados de los mismos. Un agente de curado latente basado en amina particularmente adecuado es diciandiamida (DICY).

Puede utilizarse un acelerador del curado en unión con el agente de curado latente basado en amina para fomentar la reacción de curado entre las resinas epoxídicas y el agente de curado basado en amina. Aceleradores del curado adecuados pueden incluir ureas sustituidas con alquilo y arilo (incluyendo dimetilurea aromática o alicíclica); bisureas basadas en toluendiamina o metilen dianilina. Un ejemplo de bisurea es 2,4-tolueno bis (dimetilurea). Como

ejemplo, la dicianidamida se puede utilizar en combinación con una bisurea sustituida como un acelerador del curado.

5 Agentes endurecedores pueden incluir polímeros termoplásticos o elastoméricos, y partículas poliméricas, tales como partículas de caucho de núcleo-envoltura (RSC). Polímeros termoplásticos adecuados incluyen poliarilsulfonas con o sin grupos funcionales reactivos. Un ejemplo de poliarilsulfona con grupos funcionales incluye, p. ej., copolímero de polietersulfona-polieteretersulfona (PES-PEES) con grupos funcionales de amina terminales. Polímeros elastoméricos adecuados incluyen polímero de butadieno nitrilo terminado en carboxilo (CTBN) y elastómero de butadieno acrilonitrilo terminado en amina (ATBN). Ejemplos de partículas de CSR incluyen las disponibles comercialmente bajo la marca registrada Kane Ace®, tal como MX 120, MX 125 y MX 156 (todas ellas con un 25 % en peso de partículas de CSR dispersadas en epoxi de bisfenol A líquido).

Las cargas inorgánicas pueden estar en forma de partículas, p. ej., polvo, escamas, y pueden incluir polvo de sílice de cuarzo pirógena, alúmina, mica, talco y arcilla (p. ej., caolín).

### Ejemplos

15 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar determinados aspectos de la presente divulgación. En los siguientes Ejemplos, las cantidades que se muestran en las Tablas están en partes en peso ("pbw") a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1

20 Cuatro mezclas de resina de capa desprendible curable se prepararon sobre la base de las formulaciones mostradas en la Tabla 1. Las mezclas de resinas marcadas como Resina-17, Resina-11, Resina-8 se prepararon utilizando la misma formulación que la mezcla de resina marcada como Control, pero la cantidad de agente de curado de 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS) se cambió de 20,9 partes a 17 pbw, 11.3 pbw, 8.3 pbw, respectivamente.

TABLA 1

Ingredientes	Control	Resina-17	Resina-11	Resina-8
Resina epoxídica de fenol novolaca	50	50	50	50
Diglicidil éter de Bisfenol A	25	25	25	25
Triglicidil éter de aminofenol	20	20	20	20
Resina epoxídica de novolaca basada en dicitlopentadieno	10	10	10	10
4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS)	20,9	17,0	11,3	8,3
Sílice pirógena	2	2	2	2

25 La mezcla de resina se combinó utilizando un procedimiento de fusión en caliente seguido de recubrimiento de cada una de las mezclas de resina anteriores sobre un material de tejido a base de poliéster de Porcher Industries (Porcher 8115). Las capas de tejido impregnadas con resina resultantes se utilizaron luego como materiales de capa desprendible.

30 Cada uno de los materiales de capa desprendible preparados se dispuso manualmente con 10 capas de CYCOM 977-2 (un material preimpregnado que contiene fibras de carbono impregnadas con resina de matriz a base de epoxi, disponible de Cytec Engineered Materials) con la capa desprendible formando la piel exterior. El laminado no curado se curó luego calentando a 350°F durante 3 horas a 80 psi. Después del curado, la capa desprendible (incluido el tejido) se retiró a mano para producir un artículo compuesto curado con una superficie unible. La capa desprendible de Control se curó completamente y no produjo sustancialmente grupos funcionales en la superficie de unión, pero las otras capas desprendibles proporcionaron superficies parcialmente curadas que contenían grupos funcionales epoxi sin reaccionar. El artículo compuesto curado con la superficie unible se unió luego (mediante una unión secundaria) a otro artículo compuesto idéntico, utilizando un adhesivo a base de epoxi FM 309-1 (disponible de Cytec Engineered Materials). El adhesivo a base de epoxi no se curó y contenía un agente de curado de tipo amina que proporcionaba grupos funcionales amina. La unión secundaria se llevó a cabo calentando a 3°F por minuto a 350°F y manteniéndola durante 90 minutos a 40 psi.

40 Las formulaciones de capa desprendible descritas en la Tabla 1 fueron diseñados de manera que el contenido de agente de curado 4,4'-DDS se varió para controlar selectivamente la cantidad de grupos epoxi funcionales que no

han reaccionado, que quedan después de co-curar con las capas de material preimpregnado. Al reducir la cantidad de 4,4'-DDS en la formulación de capas desprendibles, era evidente que se consumieron menos grupos epoxi durante el co-curado con las capas preimpregnadas, lo que permitió la retención de grupos funcionales epoxi que posteriormente pueden reaccionar con los grupos funcionales del adhesivo.

## 5 Propiedades Mecánicas de Estructuras Unidas y Caracterización.

El comportamiento mecánico de las estructuras unidas arriba producidas se determinó mediante un ensayo de tenacidad a la fractura  $G_{1c}$  hecho de acuerdo con la norma ASTM D5528. Los resultados de  $G_{1c}$  se muestran en la TABLA 2.

TABLA 2

Tenacidad a la fractura	Control	Resina-17	Resina-11	Resina-8
$G_{1c}$ (Julios/m <sup>2</sup> )	976	1140	1046	1088

La TABLA 2 muestra que las estructuras unidas formadas con la ayuda de materiales de capa desprendible parcialmente curados (Resina-17, Resina-11 y Resina-8) dieron como resultado una mayor resistencia de la unión en comparación con las formadas por el uso de capas desprendibles completamente curadas (Control). Más importante aún, el modo de fallo se volvió más cohesivo, que es el tipo de fallo deseado, en los sistemas que contienen capas desprendibles parcialmente curadas.

### Ejemplo 2

La retención de grupos funcionales activos en la superficie de la capa desprendible parcialmente curada se demostró a través de una investigación de los materiales de la capa desprendible utilizando la espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR). La espectroscopia FT-IR es una herramienta espectroscópica útil para caracterizar grupos funcionales y permite la identificación de componentes estructurales de materiales. Se formó una capa desprendible a partir de una composición de resina con una deficiencia en agente curativo (es decir, agente de curado) y se formó una capa desprendible de control a partir de una composición de resina con una relación 1:1 de Epoxi: Agente Curativo. Las composiciones de capas desprendible se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Ingredientes	Capa Desprendible Control	Capa Desprendible Deficiente en Agente Curativo
Resina epoxídica de fenol novolaca; funcionalidad = 3,8	50,00	50,00
Diglicidil éter de Bisfenol A	25,00	25,00
Triglicidil éter de aminofenol	20,00	20,00
Resina epoxídica de novolaca basada en dicitopentadieno; funcionalidad = 3,2	10,00	10,00
4,4'-DDS	20,85	8,34
Sílice pirógena	2,00	2,00

Cada una de las capas desprendibles se depositó con capas de material preimpregnado y se co-curó tal como se describe en el Ejemplo 1. La FIG. 4 muestra los espectros de FT-IR del material de la capa desprendible control, que contenía suficiente agente curativo para curar completamente la resina termoestable en el mismo, y la FIG. 5 muestra los espectros de FT-IR del material de la capa desprendible en los que había una deficiencia en la cantidad de agente curativo, de manera que no toda la resina termoestable se consumía durante el curado, dando como resultado una capa desprendible parcialmente curada. El pico a aproximadamente 914 cm<sup>-1</sup> es una banda característica que se atribuye a una vibración de estiramiento del anillo de oxirano. La altura de la absorbancia, o altura pico, es un indicador de la cantidad de grupos epoxi presentes en un material dado. Como puede verse en la FIG. 5, la capa desprendible parcialmente curada tiene una mayor cantidad de grupos funcionales epoxi después del co-curado.

La presencia de grupos funcionales tensioactivos producidos de esta manera tiene la ventaja de proporcionar enlaces químicos en la interfase sustrato-adhesivo en comparación con estructuras unidas secundarias

tradicionales. En consecuencia, el método de la presente divulgación proporciona una manera de unir de forma secundaria materiales compuestos para producir una estructura co-curada. La mejora de este método de unión es que proporciona fiabilidad y redundancia estructural a las estructuras unidas.

**Ejemplo 3**

5 Las formulaciones de capas desprendibles en el Ejemplo 1 se estudiaron mediante análisis termomecánico (TMA) para analizar la temperatura de transición vítrea. La **FIG. 6** muestra los resultados del estudio y demuestra que la  $T_g$  de la superficie de la resina desprendible puede controlarse mediante la modificación de las relaciones de formulación.

**Ejemplo 4**

10 Dos mezclas de resinas de capas desprendibles curables, marcadas como Resina-12 y Resina-6 se preparan en base a las formulaciones mostradas en la Tabla 4. Se prepararon las mezclas de resinas utilizando un procedimiento de fusión en caliente seguido por el recubrimiento de cada una de las mezclas de resina de arriba sobre un material de tejido a base de poliéster de Porcher Industries (Porcher 8115). Las capas de tejido impregnadas con resina resultantes se utilizaron luego como materiales de la capa desprendible.

**TABLA 4**

Ingredientes	Resina-12	Resina-6
Diglicidil éter de Bisfenol A	29,55	29,55
Resina Epoxídica de Glicidil Amina Tetrafuncional	31	31
4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS)	12,6	6,3
Polietersulfona	10	10

20 Cada uno de los materiales de la capa desprendible preparada se depositó manualmente con 10 capas de CYCOM 977-2, formando la capa desprendible la piel exterior. El laminado no curado se curó luego calentando a 350°F durante 3 horas a 80 psi. Para fines comparativos, se preparó otro apilamiento preimpregnado de manera similar, con la excepción de que la capa desprendible rica en resina arriba preparada se reemplazó por una capa desprendible de tejido de poliéster seca (Porcher 8115). Después del curado, cada una de las capas desprendibles se separó a mano para proporcionar un artículo compuesto curado con una superficie unible. El artículo compuesto curado con la superficie unible se unió luego (mediante un enlace secundario) a otro artículo compuesto idéntico utilizando un adhesivo FM 309-1 a base de epoxi. El adhesivo a base de epoxi no se curó y contenía un agente de curado de tipo amina que proporcionaba grupos funcionales amina. La unión secundaria se llevó a cabo calentando a 3°F por minuto hasta 350°F y manteniéndola durante 90 minutos a 40 psi.

Una estructura de control co-curada también se preparó mediante la deposición de hasta dos pilas de 10 capas de material preimpregnado CYCOM 977-2, emparedando adhesivo FM 309-1 entre las pilas de material preimpregnado, y co-curando por calentamiento durante 90 minutos a 350°F a 80 psi.

30 Propiedades Mecánicas de las Estructuras Unidas y Caracterización.

El comportamiento mecánico de las estructuras unidas producidas en este Ejemplo se determinó mediante un ensayo de tenacidad a la fractura  $G_{1c}$  hecho de acuerdo con la norma ASTM D5528. Los resultados de  $G_{1c}$  se muestran en la TABLA 5.

**TABLA 5**

Tenacidad a la fractura	Capa Desprendible Seca	Co-curado	Capa basada en Resina 12	Capa basada en Resina 6
$G_{1c}$ (Julios/m <sup>2</sup> )	1386	1113	1325	1373

**Ejemplo 5**

Se depositó un laminado de 4 capas de material preimpregnado CYCOM 977-2 con una capa desprendible basada en la Resina-6 del Ejemplo 4 anterior como la piel exterior. El laminado no curado se curó luego calentando a 350°F durante 3 horas a 80 psi, con lo que la capa desprendible de Resina 6 se curó parcialmente al final del ciclo de curado. Después de separar la capa desprendible, el laminado compuesto curado con la película de la capa desprendible parcialmente curada se unió a un laminado curado preparado de manera similar (que también contiene la película de capa desprendible parcialmente curada) con las superficies tratadas de la capa desprendible una frente a la otra y un adhesivo a base de epoxi FM 309-1 en el medio. El adhesivo a base de epoxi no se curó y contenía un agente de curado de tipo amina que proporcionaba grupos funcionales amina. Durante la unión, el conjunto unido también se adhirió a bloques de adorno de aluminio de 2" x 2". Todo el conjunto se empaquetó en vacío y se curó en un autoclave calentando a 3°F por minuto hasta 350°F y manteniéndolo durante 90 minutos a 40 psi. El laminado curado se sometió luego a ensayo en una máquina de ensayo Instron tirando de la tensión facial para evaluar la mecánica de fractura del fallo.

Los laminados de control se fabricaron de manera similar siguiendo el procedimiento anterior tanto para un panel unido de forma secundaria, preparado utilizando una capa desprendible seca para reemplazar la capa desprendible basada en Resina-6 de arriba y para un panel co-curado, producido al curar todo el conjunto en una etapa (pero no se utilizó la capa desprendible).

La Tabla 6 muestra los resultados de los ensayos de tracción planos de los laminados curados y demuestra la efectividad de la capa desprendible basada en Resina-6. El efecto de la capa desprendible de Resina-6 sobre las propiedades interfaciales también se evaluó analizando el modo de fallo para determinar si la capa desprendible tiene un efecto adverso sobre la capacidad de unión. Del análisis de la muestra fracturada, el punto débil del ensamblaje fue el laminado de material preimpregnado. Los resultados demuestran claramente que el uso de la capa desprendible de resina Resin-6 proporciona una superficie de unión robusta que mejora la resistencia estructural.

TABLA 6

	<b>Control (Co-Curado)</b>	<b>Control (Capa Desprendible Seca)</b>	<b>Capa Desprendible de Resina-6</b>
<b>Resistencia a la Tracción Plana (psi)</b>	1877	2050	3090

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de una superficie antes de la unión adhesiva, que comprende:
- (a) proporcionar un sustrato compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una primera resina de la matriz curable;
- 5 (b) aplicar una capa desprendible, rica en resina, sobre una superficie del sustrato compuesto, comprendiendo dicha capa desprendible una tela tejida impregnada con una segunda resina de la matriz curable, diferente de la primera resina de la matriz;
- (c) co-curar el sustrato compuesto y la capa desprendible hasta que el sustrato compuesto esté completamente curado, pero la segunda resina de la matriz en la capa desprendible permanece parcialmente curada; y
- 10 (d) separar la capa desprendible de la superficie del sustrato compuesto, dejando una película delgada de segunda resina de la matriz parcialmente curada en la superficie del sustrato compuesto, proporcionando dicha película delgada una superficie rugosa y unible, con grupos funcionales químicamente activos.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la segunda resina de la matriz comprende una o más resinas epoxídicas multifuncionales, y después de la separación de la capa desprendible, los grupos funcionales químicamente activos en la superficie rugosa y unible comprenden grupos funcionales epoxi.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que la segunda resina de la matriz comprende al menos una resina termoestable y al menos un agente de curado para reticular la resina termoestable, y la relación molar de resina termoestable a agente de curado es tal que hay una resina termoestable sin reaccionar, no reticulada en la capa desprendible después del co-curado en la etapa (c).
- 20 4. El método de la reivindicación 3, en el que la relación de agente de curado a resina termoestable es tal que existe una deficiencia en la cantidad de agente de curado que es necesaria para reaccionar con el 100% de la resina termoestable.
5. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la segunda resina de la matriz comprende una o más resinas epoxídicas multifuncionales, pero no contiene agente de curado alguno para reticular las resinas epoxídicas.
- 25 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la película delgada de la segunda resina de la matriz parcialmente curada que queda en la superficie del sustrato compuesto tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) más baja que la de la resina de la matriz del sustrato compuesto debido a un curado incompleto.
- 30 7. Un sustrato compuesto curado que tiene una superficie rugosa y unible con grupos funcionales químicamente activos producidos por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Un método de unión, que comprende:
- (a) proporcionar un primer sustrato compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una primera resina de la matriz curable;
- 35 (b) aplicar una capa desprendible, rica en resina, sobre una superficie del primer sustrato compuesto, comprendiendo dicha capa desprendible una tela tejida impregnada con una segunda resina de la matriz curable diferente de la primera resina de la matriz;
- (c) co-curar el primer sustrato compuesto y la capa desprendible hasta que el primer sustrato compuesto esté completamente curado, pero la segunda resina de la matriz en la capa desprendible permanece parcialmente curada;
- 40 (d) separar la capa desprendible de la primera superficie de sustrato compuesto, dejando una película delgada de segunda resina de la matriz parcialmente curada en la superficie del primer sustrato compuesto, proporcionando dicha película delgada una superficie rugosa y unible con grupos funcionales químicamente activos;
- (e) unir el primer sustrato compuesto curado a un segundo sustrato compuesto con una película adhesiva curable entre los sustratos compuestos, estando dicha película adhesiva en contacto con la superficie unible del primer sustrato compuesto, en donde la película adhesiva curable comprende grupos funcionales químicamente activos capaces de reaccionar con los grupos funcionales químicamente activos en la superficie unible del primer sustrato compuesto; y
- 45 (f) curar la película adhesiva para formar una estructura covalentemente unida, con lo que los grupos funcionales en la película adhesiva reaccionan con los grupos funcionales en la superficie unible del primer sustrato compuesto para formar enlaces covalentes.
- 50 9. El método de unión de la reivindicación 8, en el que el segundo sustrato compuesto se cura antes de ser unido al primer sustrato compuesto curado.

10. El método de unión de la reivindicación 9, en el que el segundo sustrato compuesto curado comprende una superficie rugosa y unible que tiene grupos funcionales unibles, químicamente activos, preparados por el mismo método utilizado para formar la superficie rugosa y unible del primer sustrato compuesto curado.
- 5 11. El método de unión de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el segundo sustrato compuesto no está curado o está parcialmente curado antes de ser unido al primer sustrato compuesto, y durante la etapa (f), la película adhesiva y el segundo sustrato compuesto se curan simultáneamente.
- 10 12. El método de unión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la segunda resina de la matriz comprende una o más resinas epoxídicas multifuncionales, y después de la separación de la capa desprendible, los grupos funcionales químicamente activos en la superficie rugosa y unible del primer sustrato de material compuesto comprende grupos funcionales epoxi.
13. El método de unión de la reivindicación 12, en el que la película adhesiva curable comprende al menos una resina epoxídica multifuncional y al menos un compuesto de amina alifática o cíclica capaz de reaccionar con resinas epoxídicas multifuncionales.
- 15 14. El método de unión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la segunda resina de la matriz comprende al menos una resina termoestable y al menos un agente de curado para reticular la resina termoestable, y la relación molar de resina termoestable a agente de curado es tal que existe una deficiencia en la cantidad de agente de curado que es necesaria para reaccionar con el 100% de la resina termoestable y, en consecuencia, existe una resina termoestable sin reaccionar, no reticulada en la capa desprendible después del curado en la etapa (c).
- 20 15. Una estructura unida covalentemente, producida por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14.
- 25 16. Una estructura compuesta curable, que comprende:  
una capa desprendible, rica en resina, separable, sobre una superficie de un sustrato compuesto,  
en donde el sustrato compuesto comprende fibras de refuerzo impregnadas con una primera resina de la matriz curable y la capa desprendible comprende un tejido impregnado con una segunda resina de matriz curable diferente de la primera resina de la matriz, y  
en donde (i) la segunda resina de la matriz contiene una cantidad insuficiente de agente de curado para curar completamente la segunda resina de la matriz en las mismas condiciones de curado que darían como resultado el curado total de la primera resina de la matriz.
- 30 17. La estructura de material compuesto curable de la reivindicación 16, en la que la segunda resina de la matriz comprende al menos una resina termoestable y al menos un agente de curado para reticular la resina termoestable, y la relación molar de resina termoestable a agente de curado es tal que existe una deficiencia en la cantidad de agente de curado que es necesaria para reaccionar con el 100% de la resina termoestable cuando tanto la primera como la segunda resina de la matriz se someten a las mismas condiciones de curado que darían como resultado el curado total de la primera resina de la matriz y, en consecuencia, existe resina termoestable no reticulada, que no ha reaccionado, en la capa desprendible cuando la primera resina de la matriz está completamente curada.
- 35 18. La estructura de material compuesto curable de la reivindicación 17, en la que la al menos una resina termoestable en la segunda resina de la matriz es una resina epoxídica multifuncional.

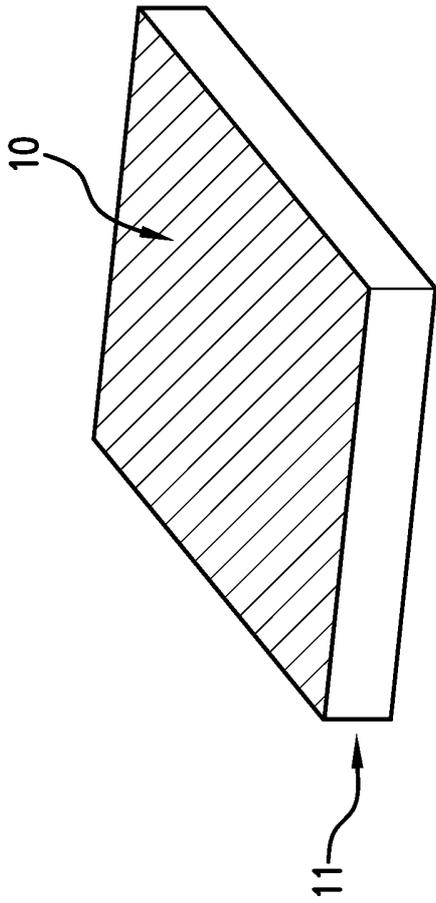


FIG. 1A

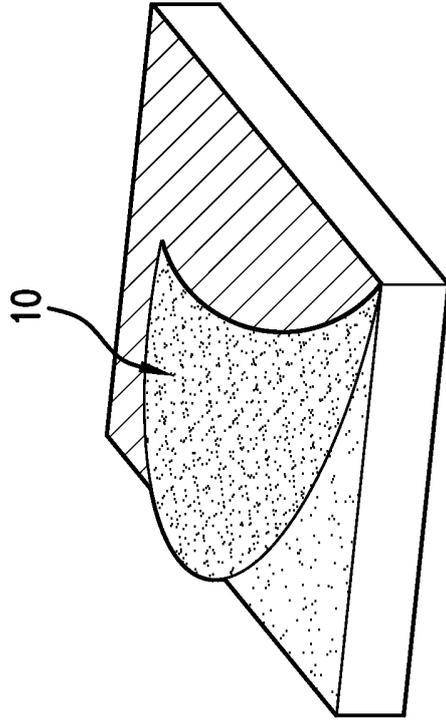


FIG. 1B

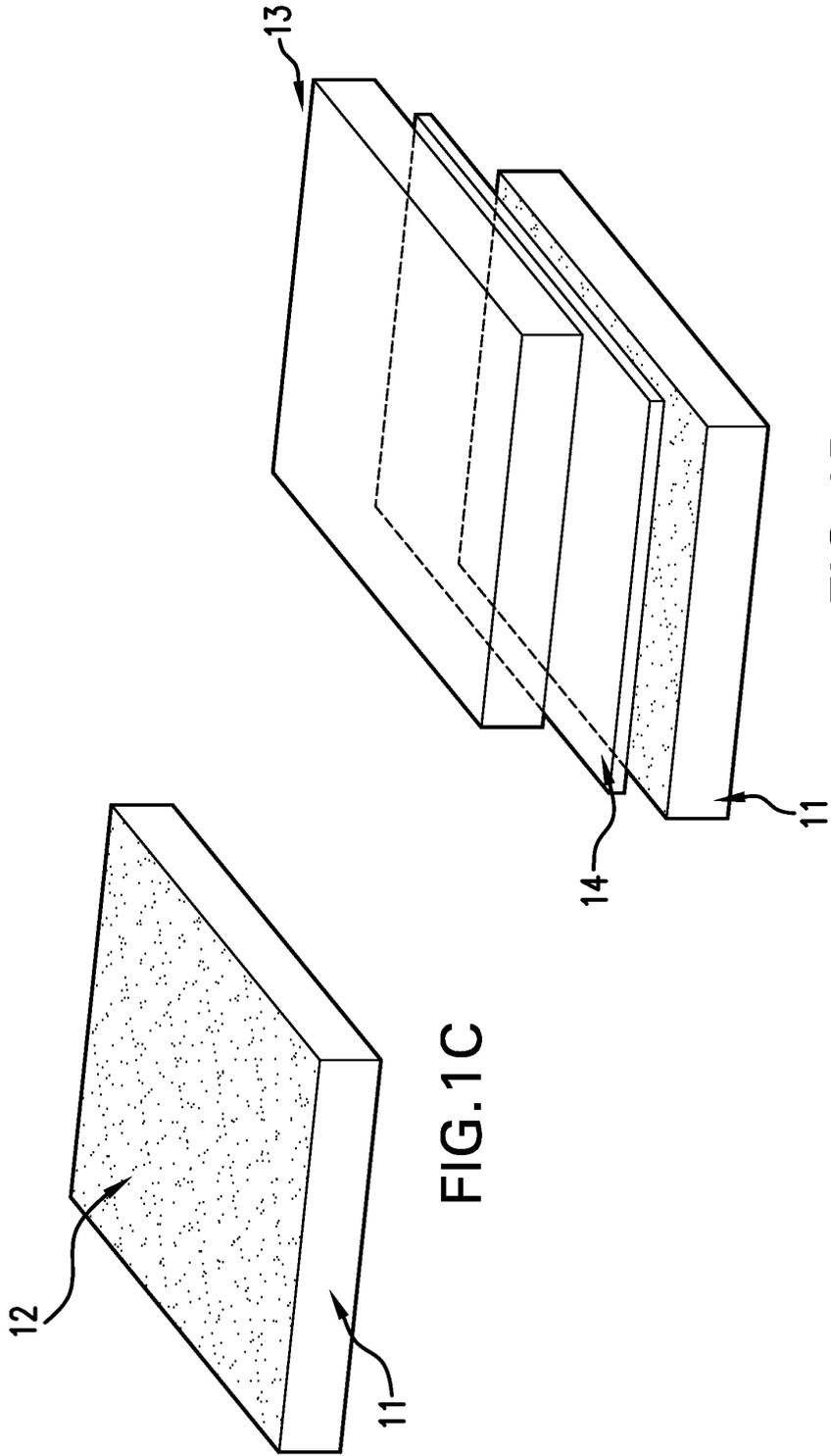
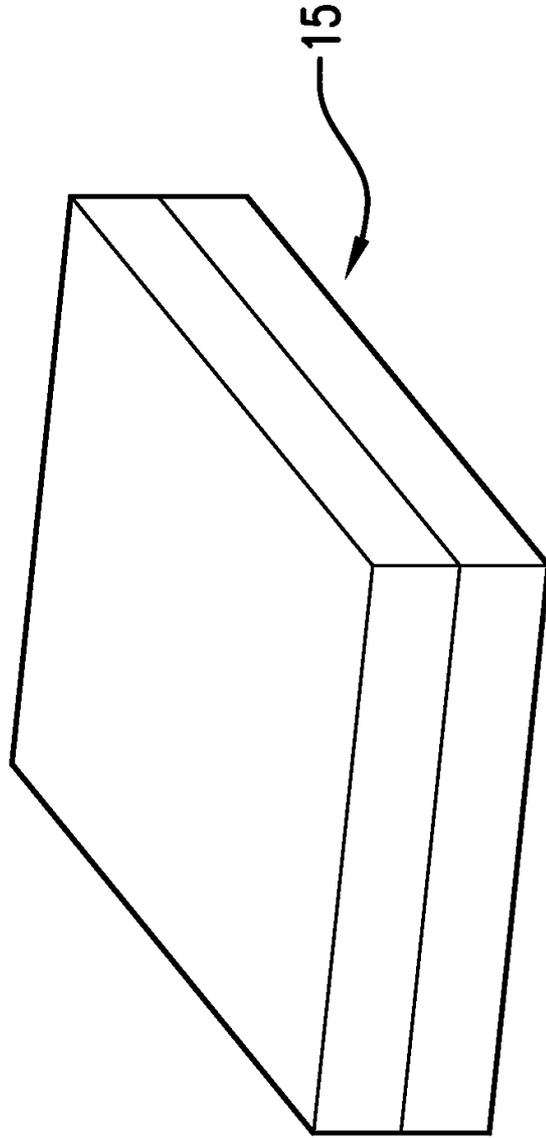


FIG. 1C

FIG. 1D



**FIG. 1E**

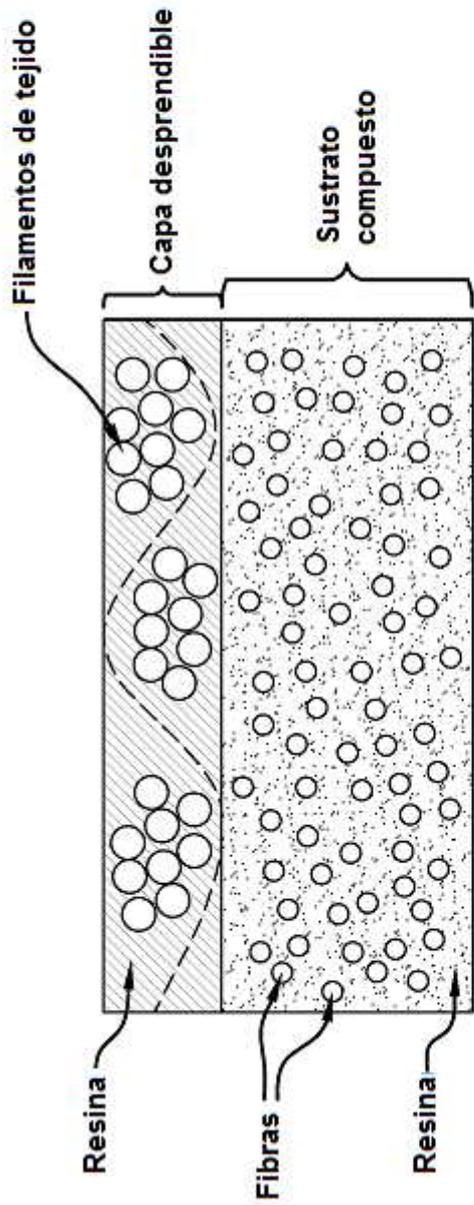


FIG.2A

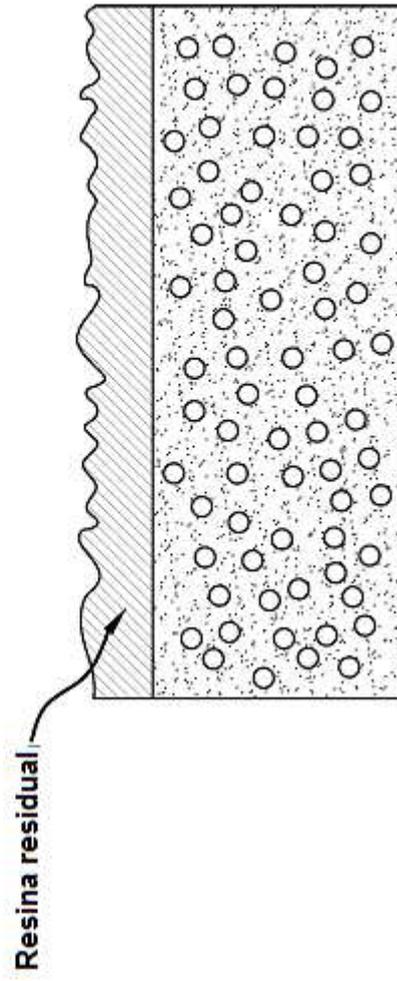


FIG.2B

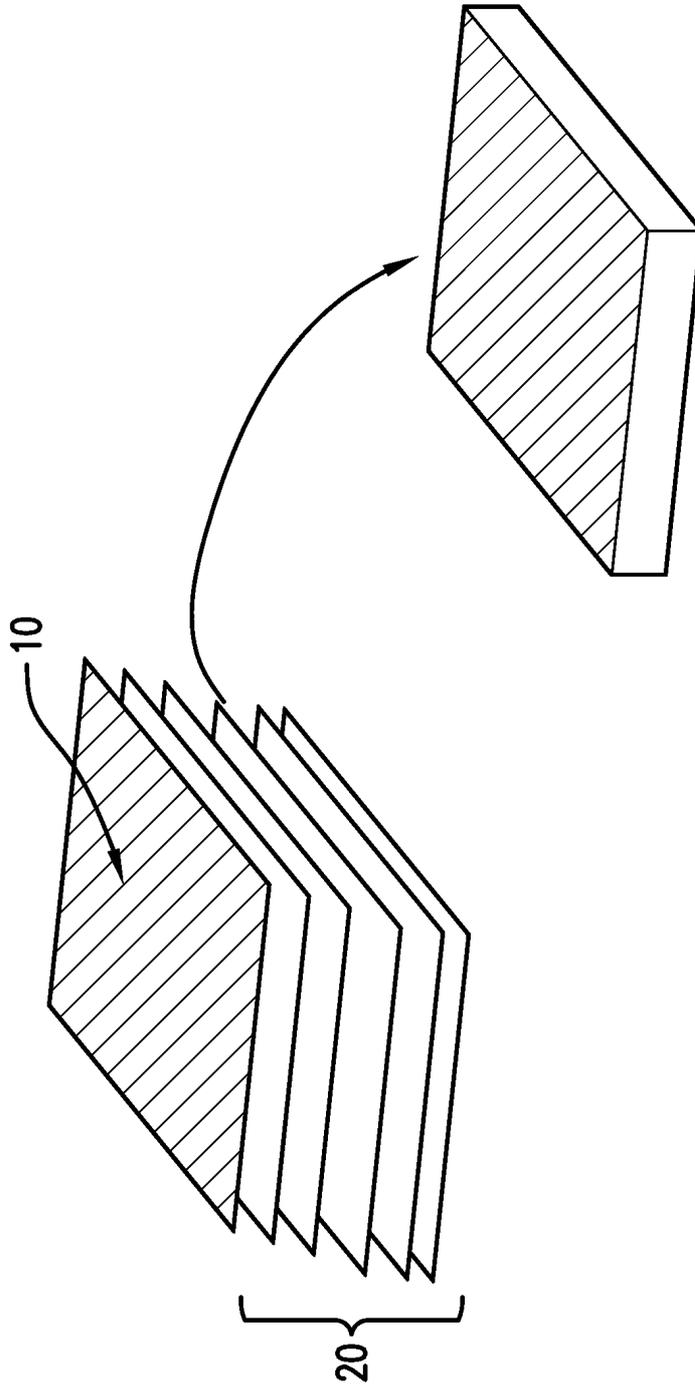


FIG.3

Capa Desprendible con Relación 1:1 de Epoxi:Agente Curativo

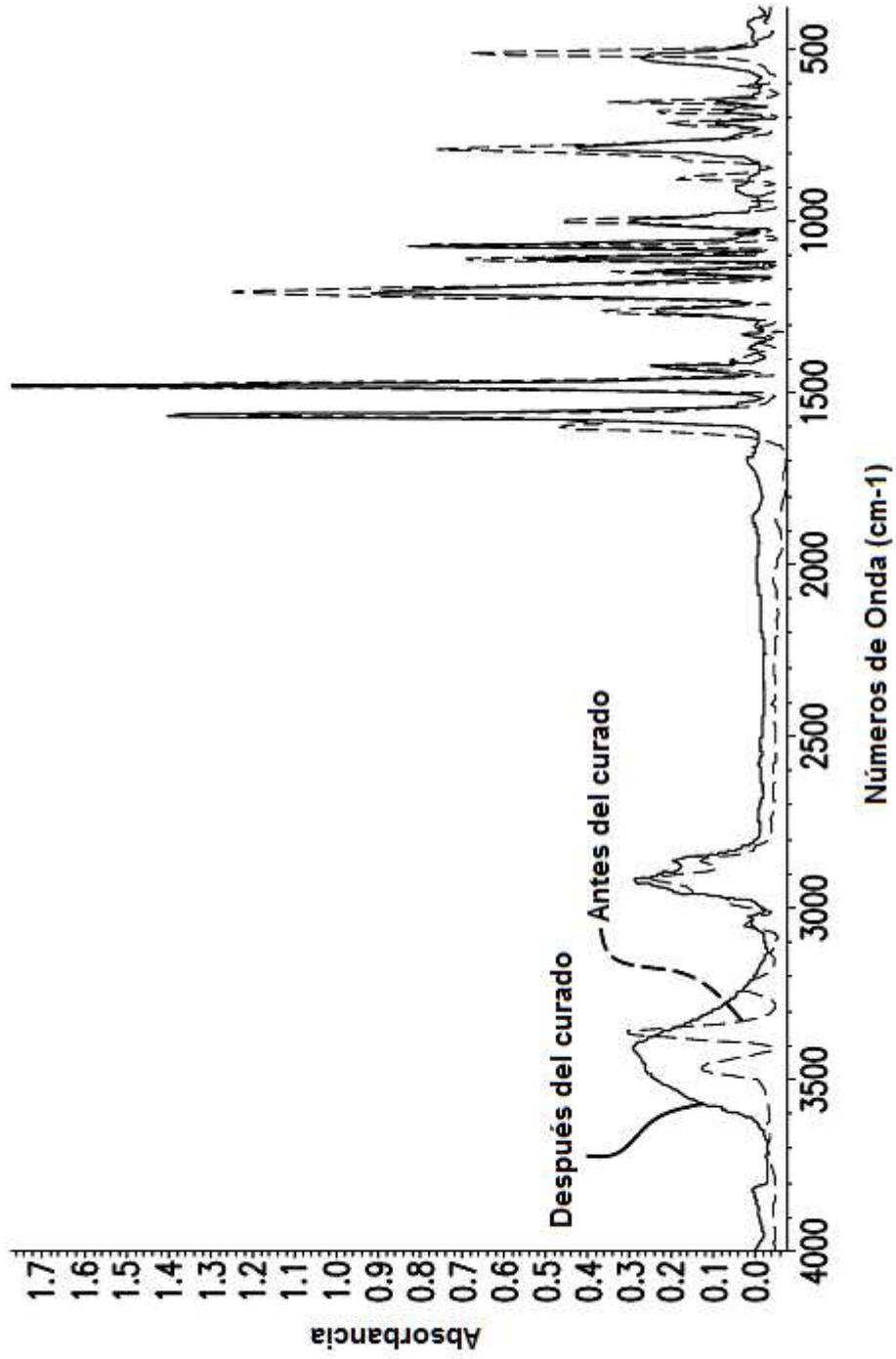


FIG.4

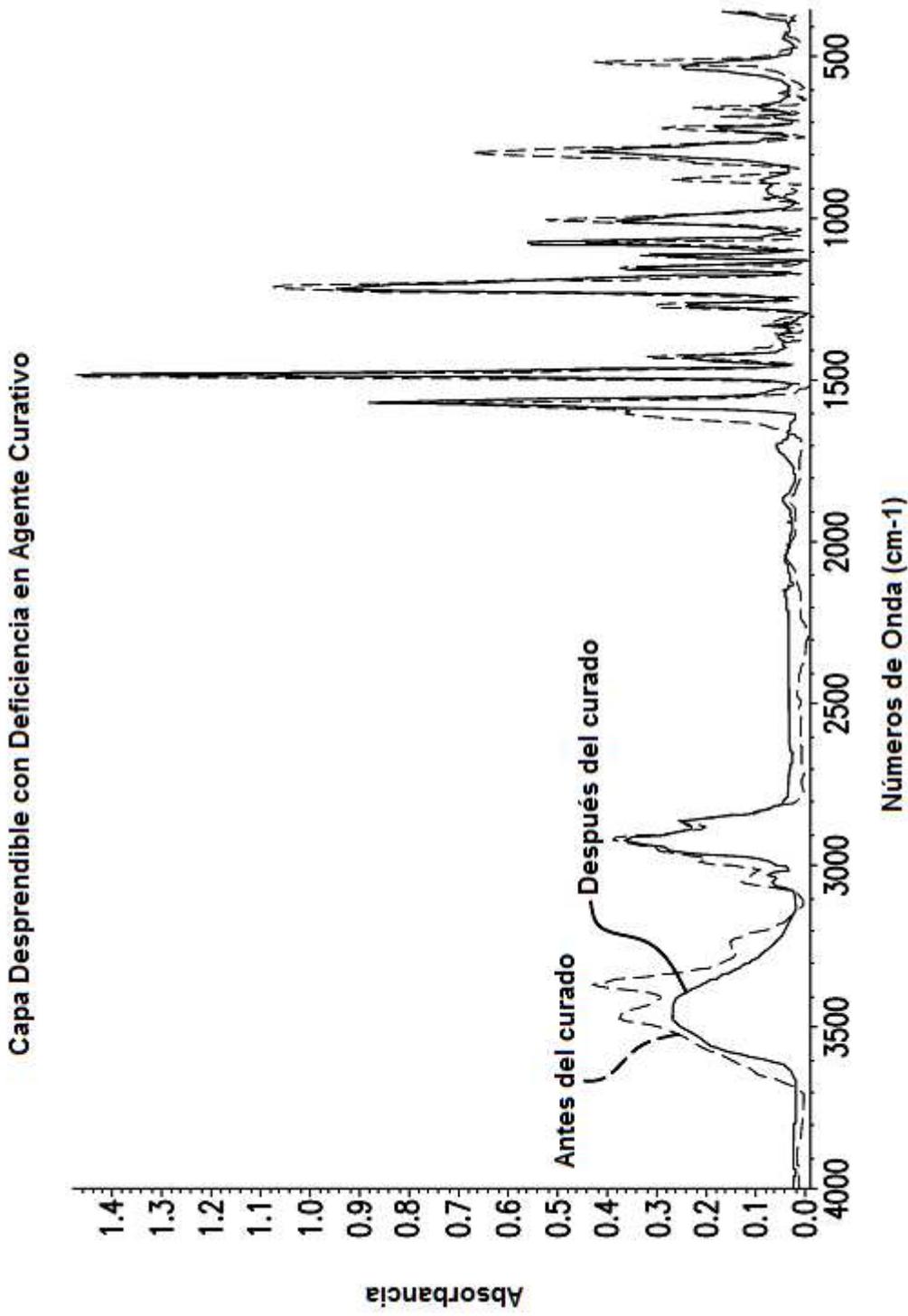


FIG.5

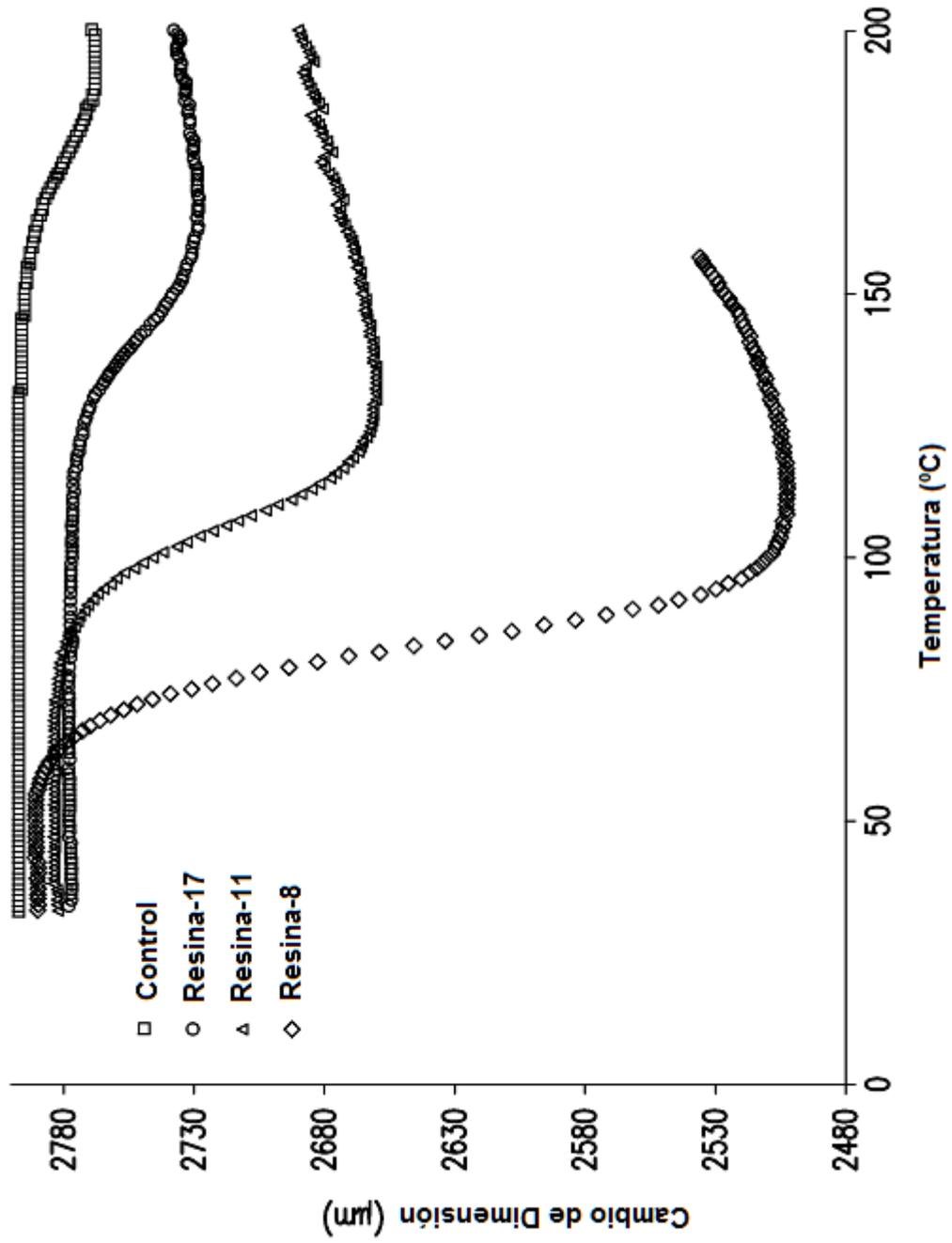


FIG.6