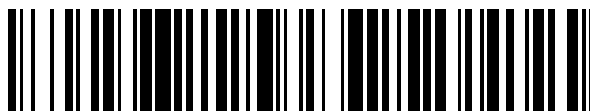


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 694**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04	(2006.01)	B32B 27/26	(2006.01)
B32B 5/28	(2006.01)	B32B 27/28	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01)	B32B 27/38	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)		
C08L 63/00	(2006.01)		
B32B 5/02	(2006.01)		
B32B 5/26	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 27/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2015 PCT/EP2015/057916**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15155362**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2015 E 15716038 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3129428**

54 Título: **Materiales compuestos**

30 Prioridad:

10.04.2014 US 201414249380
09.04.2015 WO PCT/US2015/025036

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2020

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES LIMITED (50.0%)
Ickleton Road
Duxford, Cambridgeshire CB22 4QD, GB y
HEXCEL CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

BOYLE, MAUREEN;
SIMMONS, MARTIN;
BLAIR, DANA y
TILBROOK, DAVE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 797 694 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

Materiales compuestos

La presente invención se refiere generalmente a materiales compuestos preimpregnados (prepreg) que se utilizan en la fabricación de piezas de materiales compuestos de alto rendimiento. En particular, la invención se refiere a proveer un prepreg que puede curarse/moldearse para formar piezas de materiales compuestos que presentan buenas propiedades mecánicas tal y como una alta resistencia a la compresión, así como también, alta tolerancia al daño y tenacidad a la fractura interlaminar.

Los materiales compuestos están, generalmente, compuestos de una matriz de resina y fibras de refuerzo como los dos constituyentes primarios. Los materiales compuestos a menudo se requieren para actuar en entornos exigentes, tal y como en el ámbito aeroespacial donde los límites y características físicas de la pieza de materiales compuestos tienen una importancia crítica.

El material compuesto preimpregnado (prepreg) se utiliza ampliamente en la fabricación de piezas de materiales compuestos. Un prepreg es una combinación que, generalmente, incluye una resina no curada y refuerzo de fibra, que está en una forma preparada para moldear y curar la pieza de materiales compuestos definitiva. Al preimpregnar el refuerzo de fibras con resina, el fabricante puede controlar cuidadosamente la cantidad y ubicación de la resina que se impregna en la red de fibras y garantizar que la resina se distribuye en la red según se desea. Es bien conocido que la cantidad relativa de fibras y resina en una pieza de materiales compuestos y la distribución de resina dentro de la red de fibras afectan a las propiedades estructurales de la pieza. Un prepreg es un material preferido para utilizar en la fabricación de piezas estructurales que soportan carga o primarias y, en particular, piezas estructurales primarias aeroespaciales, tal y como alas, fuselaje, mamparos, y superficies de control. Es importante que estas piezas tengan suficiente resistencia, tolerancia al daño y otros requisitos que se establecen de manera rutinaria para tales piezas.

Los refuerzos de fibra que se utilizan comúnmente en prepreg aeroespaciales son tejidos multidireccionales o cinta unidireccional que contienen fibras que se extienden paralelas unas de otras. Las fibras tienen, generalmente, forma de un haz de numerosas fibras o filamentos individuales al que generalmente se conoce como "estopa". Las fibras o estopas también se pueden trocear u orientar aleatoriamente en la resina para formar un fieltro no tejido. Estas diversas configuraciones de refuerzo de fibras se combinan con una cantidad cuidadosamente controlada de resina no curada. El prepreg resultante se coloca, generalmente, entre las capas protectoras y se enrolla para su almacenamiento o transporte a la planta de fabricación.

Un prepreg también puede tener forma de segmentos cortos de cinta unidireccional troceada que se orientan aleatoriamente para formar un fieltro no tejido de cinta unidireccional troceada. Este tipo de prepreg se conoce como prepreg "troceado cuasi-isotrópico". El prepreg troceado cuasi-isotrópico es similar al prepreg de fieltro de fibra no tejida más tradicional, excepto que las cortas longitudes de la cinta unidireccional troceada (*chips*) están orientadas aleatoriamente en el fieltro en lugar de fibras troceadas.

La resistencia a la compresión de un material compuesto curado está determinada, en gran medida, por las propiedades individuales de la fibra de refuerzo y la resina de matriz, así como por la interacción entre estos dos componentes. Además, la relación volumen de fibra-resina es un factor importante. La resistencia a la compresión de una pieza de materiales compuestos se mide, generalmente, a temperatura ambiente en condiciones secas. Sin embargo, la resistencia a la compresión también se mide, de manera rutinaria, a temperaturas elevadas (180 ° F) en condiciones húmedas. Muchas piezas muestran una caída significativa en la resistencia a la compresión en tales condiciones de calor y humedad.

En muchas aplicaciones aeroespaciales, es deseable que la pieza de materiales compuestos muestre una alta resistencia a la compresión tanto en condiciones de temperatura ambiente/secas como en condiciones de calor/húmedas. Sin embargo, los intentos para mantener la resistencia a la compresión constante en condiciones de más calor/humedad a menudo tienen efectos negativos en otras propiedades deseables, tal y como tolerancia al daño y tenacidad a la fractura interlaminar.

La selección de resinas de módulos más altos puede ser una manera eficaz de aumentar la resistencia a la compresión de un material compuesto. Sin embargo, esto puede derivar en una tendencia a reducir la tolerancia al daño, que generalmente se mide mediante una disminución en propiedades compresivas, tal y como resistencia a la compresión después del impacto (CAI). Por consiguiente, es muy difícil conseguir un aumento simultáneo tanto en la resistencia a la compresión como en la tolerancia al daño, incluyendo tenacidad a la fractura.

Las capas múltiples de prepreg se utilizan a menudo para formar piezas de materiales compuestos que tienen una estructura laminada. La deslaminación de dichas piezas de materiales compuestos es un modo de fallo importante. La deslaminación ocurre cuando dos capas se despegan una de la otra. Los factores importantes que limitan el diseño incluyen tanto la energía necesaria para iniciar una deslaminación como la energía necesaria para propagarla. La iniciación y el crecimiento de una deslaminación se determinan, frecuentemente, examinando la resistencia a la fractura de Modo I y Modo II. Normalmente, la tenacidad a la fractura se mide utilizando materiales compuestos que tienen una orientación de fibra unidireccional. La tenacidad a la fractura interlaminar de un material compuesto se

cuantifica utilizando los ensayos G1c (*Double Cantilever beam*) y/o G2c (*End Notch Flex*). En el Modo I, el fallo de laminado pre-agrietado está determinado por las fuerzas de desprendimiento y en el Modo II la grieta se propaga por las fuerzas de cizallamiento.

- 5 Una manera sencilla de aumentar la tenacidad a la fractura interlaminar ha sido aumentar la ductilidad de la resina de matriz mediante la introducción de láminas termoplásticas como láminas intercaladas entre las capas de prepreg. Sin embargo, este abordaje tiende a proporcionar materiales rígidos, no pegajosos, que son difíciles de usar. Otro enfoque ha sido el de incluir una capa intermedia de resina endurecida de aproximadamente 20 a 50 micrones de espesor entre las capas de fibra. La resina endurecida incluye partículas termoplásticas. Se han utilizado poliamidas como tales partículas termoplásticas.
- 10 Aunque los prepreg existentes son adecuados para su uso deseado para proporcionar piezas de materiales compuestos que son resistentes y tolerantes a daños, aún sigue existiendo una necesidad continua de proporcionar un prepreg que puede ser usado para fabricar piezas de materiales compuestos que tengan niveles de resistencia a la compresión todavía más altos en condiciones de calor y humedad, tolerancia a daños (CAI) alta y tenacidad a la fractura interlaminar alta (G1c y/o G2c).
- 15 La publicación internacional WO2013/186389 describe un prepreg que comprende una resina curable reforzada con fibra, el prepreg contiene partículas conductoras de electricidad en el intervalo de 0,5 a 10% en peso basado en la resina, comprendiendo las partículas conductoras de electricidad grafito en forma de patata.
- 20 El documento US2014/058013 describe materiales compuestos preimpregnados que pueden curarse/moldearse para formar piezas de materiales compuestos con alta resistencia a la compresión en condiciones de calor y humedad, así como también una alta tolerancia al daño y tenacidad a la fractura interlaminar. La resina de matriz incluye un componente de partícula termoplástica que incluye partículas de poliamida que están compuestas por el producto de condensación polimérica de un derivado de metil de bis(4-aminociclohexil)metano y un ácido dicarboxílico alifático.
- Según la invención, se proporciona un prepreg, un material compuesto, un método y una matriz de resina según se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.
- 25 La presente invención proporciona un prepreg que comprende: un refuerzo de fibra; y una resina curable que comprende:
- un 25 a 35 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional basado en el peso total de la resina curable;
 - un 18 a 28 por ciento en peso de resina epoxi difuncional basado en el peso total de la resina curable;
 - un 4 a 18 por ciento en peso de poliéter sulfona basado en el peso total de la resina curable;
- 30 un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 12 basado en el peso total de la resina curable;
- un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 11 basado en el peso total de la resina curable;
 - un 1 a 8 por ciento en peso de partículas de grafito en forma de patata basado en el peso total de la resina curable; y
 - un 17,4 a 27,4 por ciento en peso de un agente de curado para dicha resina curable basado en el peso total de la resina curable.
- 35 La presente invención además proporciona un material compuesto que comprende un prepreg según la presente invención en donde dicha resina curable ha sido curada para proporcionar un prepreg curado.
- La presente invención además proporciona un método para fabricar un prepreg que comprende las etapas de: proporcionar un refuerzo de fibra; y aplicar una resina curable a dicho refuerzo de fibra, comprendiendo dicho refuerzo de fibra:
- 40 un 25 a 35 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional basado en el peso total de la resina curable;
- un 18 a 28 por ciento en peso de resina epoxi difuncional basado en el peso total de la resina curable;
 - un 4 a 18 por ciento en peso de poliéter sulfona basado en el peso total de la resina curable;
 - un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 12 basado en el peso total de la resina curable;
 - un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 11 basado en el peso total de la resina curable;
- 45 un 1 a 8 por ciento en peso de partículas de grafito en forma de patata basado en el peso total de la resina curable; y
- un 17,4 a 27,4 por ciento en peso de un agente de curado para dicha resina curable basado en el peso total de la resina curable;

La presente invención además proporciona una matriz de resina que comprende

un 25 a 35 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional basado en el peso total de la resina curable;

un 18 a 28 por ciento en peso de resina epoxi difuncional basado en el peso total de la resina curable;

un 4 a 18 por ciento en peso de polieter sulfona basado en el peso total de la resina curable;

5 un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 12 basado en el peso total de la resina curable;

un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 11 basado en el peso total de la resina curable;

un 1 a 8 por ciento en peso de partículas de grafito en forma de patata basado en el peso total de la resina curable; y

un 17,4 a 27,4 por ciento en peso de un agente de curado para dicha resina curable basado en el peso total de la resina curable.

10 Según la presente invención, se proporciona un material compuesto preimpregnado (prepreg) que pueda ser moldeado para formar piezas de materiales compuestos que tienen altos niveles de resistencia, tolerancia a daños y tenacidad a la fractura interlaminar. Esto se consigue sin causar ningún impacto negativo sustancial sobre las características físicas o químicas del prepreg no curado o la pieza de materiales compuestos curada.

15 Los materiales compuestos preimpregnados de la presente invención se componen de fibras de refuerzo y una matriz. La matriz incluye un componente de resina compuesto por una o más resinas epoxi difuncionales y resinas epoxi multifuncionales. La matriz incluye además un componente de partículas termoplásticas, un agente de endurecimiento termoplástico y un agente de curado. Como una característica de la presente invención, el componente de partícula termoplástica está compuesto por partículas termoplásticas hechas de poliamida 12 (nylon 12 o PA12) y partículas termoplásticas hechas de poliamida 11 (nylon 11 o PA 11) en combinación con grafito en forma de patata.

20 Se ha descubierto que el uso de una resina de matriz que contiene una mezcla de partículas termoplásticas de poliamida 12 y partículas termoplásticas de poliamida 11 en combinación con grafito en forma de patata, según se describe anteriormente, deriva en la formación de un prepreg que puede moldearse para formar piezas de materiales compuestos que tienen un rendimiento mecánico mejorado, una resistencia a la tracción notable y G1c. También se han descubierto niveles altos de resistencia, tolerancia al daño y tenacidad a la fractura interlaminar en comparación con sistemas convencionales.

25 Una resina de ejemplo preferida está compuesta por: un 28 a 32% en peso de resina epoxi tetrafuncional; un 16 a 20% en peso de resina epoxi de bisfenol A; un 3,6 a 7,6% en peso de resina epoxi de bisfenol F; un 7 a 11% en peso de PES; un 4 a 8% en peso de partículas de PA12; un 4 a 8% en peso de partículas de PA11; un 2 a 8% en peso de partículas de PSG; y un 20,4 a 24,4% en peso de 4,4' DDS como agente de curado.

30 Una resina de ejemplo preferida está compuesta por: un 25 a 35% en peso de resina epoxi tetrafuncional preferiblemente de 10 a 32% en peso de la resina, más preferiblemente de 14 a 26% en peso de la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados; un 18 a 28% en peso de resina epoxi difuncional preferiblemente de 22 a 26% en peso de la resina, más preferiblemente de 23 a 26% en peso de la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados; un 4 a 18% en peso de polietersulfona (PES), preferiblemente de 5 a 17% en peso de la resina de PES, más preferiblemente de 6 a 13% en peso de la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados; un 2 a 10% en peso de partículas de poliamida 12 (PA12), preferiblemente de 3 a 9% en peso basado en la resina o de 4 a 8% en peso basado en la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados; un 2 a 10% en peso de partículas de poliamida 11 (PA11) preferiblemente de 3 a 9% basado en la resina o de 4 a 8% basado en la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados; un 1 a 8% en peso de partículas de grafito en forma de patata (PSG), preferiblemente de 2 a 7 % de peso o de 3 a 6 % en peso y/o combinaciones de los intervalos mencionados; y un 17 a 28% en peso de agente de curado, preferiblemente de 18 a 27% en peso de agente de curado basado en el peso de la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

35 Un ejemplo de una formulación de resina preferida es: 30,0% en peso de resina epoxi tetrafuncional; 17,9% en peso de resina epoxi de bisfenol A; 5,7% en peso de resina epoxi de bisfenol F; 9,0% en peso de PES; 6,0% en peso de partículas de PA12; 6,0% en peso de partículas de PA12; 3,0% en peso de partículas PSG; y 22,4% en peso de 4,4' DDS. Para esta formulación de ejemplo: MY0721 es una resina epoxi tetrafuncional preferida; Epon 825 (DER 332-Dow Chemical. Midland, Michigan) es un epoxi bisfenol A preferido; GY281 (Huntsman Advanced Materials-Brewster, N.Y.) es una resina epoxi bisfenol F preferida; 5003P (Sumitomo Chemicals) es una PES preferida; partículas de SP10L (KOBO Products-South Plainfield, N.J.) son partículas de PA12 preferidas; y partículas de PA11 Rilsan (Arkema, Francia) son partículas de PA11 preferidas.

40 En otra realización, se prefieren tamaños de partículas de poliamida de 5-30 micrones para estas formulaciones. Los tamaños de partículas de poliamida de 10-20 micrones son aún más preferidos.

Lo descrito anteriormente y muchas otras características y ventajas concomitantes de la presente invención se entenderán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada.

5 Los materiales compuestos preimpregnados (prepreg) de la presente invención pueden ser utilizados como un reemplazo de los prepreg existentes que se están utilizando para formar piezas de materiales compuestos en la industria aeroespacial y en cualquier otra aplicación donde se requiera alta resistencia estructural y tolerancia al daño. La invención implica sustituir las formulaciones de resina de la presente invención en lugar de las resinas existentes que se están utilizando para hacer prepreg. Por consiguiente, las formulaciones de resina de la presente invención son adecuadas para su uso en cualquiera de los procesos convencionales de fabricación y curado de prepreg.

10 Los materiales compuestos preimpregnados de la presente invención se componen de fibras de refuerzo y una matriz de resina no curada. Las fibras de refuerzo pueden tener cualquiera de las configuraciones de fibra convencionales que se utilizan en la industria de los prepreg. La resina de matriz incluye un componente de resina que está compuesto por resinas epoxi difuncionales y resinas epoxi aromáticas multifuncionales con una funcionalidad superior a dos. La resina de matriz incluye además un componente de partículas termoplásticas, un agente de endurecimiento termoplástico y un agente de curado. Una característica de la presente invención es que el componente de partículas termoplásticas está compuesto de una mezcla de partículas de poliamida 12 y partículas de poliamida 11.

15 Se descubrió que las resinas epoxi endurecidas con termoplástico que incluyen una mezcla de partículas de PA12 y partículas de PA11 cuando se combinan con partículas de grafito en forma de patata (PSG) en la matriz de resina proporcionan laminados curados que tienen una alta tenacidad a la fractura interlaminar. En una realización preferida, el contenido combinado de PA11 y PA12 está en el intervalo de 8 a 13% en peso basado en el peso total de la resina, preferiblemente de 9 a 12,5% en peso basado en el peso total de la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

20 En otra realización, el contenido combinado de PA11, PA12 y PSG está en el intervalo de 12 a 18% en peso basado en el peso total de la resina, preferiblemente de 13 a 16% en peso y más preferiblemente de 14 a 16% en peso basado en el peso total de la resina y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

25 Las resinas epoxi difuncionales que se utilizan para formar el componente de resina de la matriz pueden ser cualquier resina epoxi difuncional adecuada. Se entenderá que esto incluye cualquier resina epoxi adecuada que tenga dos grupos funcionales epoxi. La resina epoxi difuncional puede ser saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica o heterocíclica. La epoxi difuncional se puede utilizar individualmente o en combinación con resinas epoxi multifuncionales para formar el componente de resina. También son posibles componentes de resina que solo contienen epoxi multifuncional.

30 Las resinas epoxi difuncionales, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: diglicidil éter de bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, Epikote, Epon, resinas epoxi aromáticas, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, la resina epoxi difuncional se selecciona de entre diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil-dihidroxi naftaleno o cualquier combinación de los mismos. El más preferido es el diglicidil éter de bisfenol F. El diglicidil éter de bisfenol F está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Brewster, NY) bajo los nombres comerciales Araldite GY281 y GY285 y de Ciba-Geigy (ubicación) bajo el nombre comercial LY9703. Una resina epoxi difuncional puede ser usada individualmente o en cualquier combinación adecuada con otras resinas epoxi difuncionales para formar el componente de resina.

35 El componente de resina puede incluir una o más resinas epoxi con una funcionalidad que sea mayor a dos. Las resinas de epoxi multifuncionales preferidas son aquellas que son trifuncionales o tetrafuncionales. La resina epoxi multifuncional puede ser una combinación de epoxi trifuncionales o multifuncionales. Las resinas epoxi multifuncionales pueden ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas o heterocíclicas.

45 Las resinas epoxi multifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: epoxi novolacas fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles dialifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidines y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

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

55 El anillo fenilo puede estar sustituido adicionalmente con otros grupos sustituyentes no epoxi adecuados. Los grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralquilo, halo, nitro o radicales ciano. Los grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden estar unidos al anillo fenilo en las posiciones para u orto, o pueden estar unidos en una posición meta no ocupada por

un grupo epoxi. Las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible comercialmente en Mitsubishi Gas Chemical Company (Chiyoda-Ku, Tokyo, Japón) bajo el nombre Tetrad-X), y Erisys GA-240 (en CVC Chemicals, Morrestown, N.J.). Las resinas epoxi trifuncionales, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: epoxi novolacas fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas y glicidil éteres aromáticos, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

Una resina epoxi trifuncional de ejemplo es triglicidil meta-aminofenol. El triglicidil meta-aminofenol está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) bajo el nombre comercial Araldite MY0600, y en Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) bajo el nombre comercial ELM-120. Otra resina epoxi trifuncional de ejemplo es triglicidil para-aminofenol. El triglicidil para-aminofenol está disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) bajo el nombre comercial Araldite MY0510.

Ejemplos adicionales de resina epoxi multifuncional adecuada incluyen, a modo de ejemplo, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil metano (TGDDM disponible comercialmente como Araldite MY720 y MY721 en Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza), o ELM 434 en Sumitomo), triglicidil éter de para aminofenol (disponible comercialmente como Araldite MY 0500 o MY 0510 en Huntsman Advanced Materials), resinas epoxi basadas en dicitropentadieno, tales como Tactix 556 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials), tris-(hidroxil fenil), y resina epoxi basada en metano, tal como Tactix 742 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN 438 (en Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (en Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (en Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (en Huntsman Advanced Materials).

Las partículas de poliamida 12 están disponibles comercialmente en una cantidad de fuentes. Las partículas de poliamida 12 preferidas están disponibles de Kobo Products bajo el nombre comercial SP10L. Las partículas SP10L contienen más del 98% en peso de PA12. La distribución de tamaño de partícula es de 7 micrones a 13 micrones con un tamaño de partícula medio de 10 micrones. La densidad de las partículas es de 1 g/cm³. Se prefiere que las partículas de PA 12 sean de al menos un 95% en peso de PA12, excluyendo contenido de humedad.

Las partículas de poliamida 11 también están disponibles comercialmente en una cantidad de fuentes. Las partículas de poliamida 11 preferidas están disponibles en Arkema bajo el nombre comercial Rislan PA11. Estas partículas contienen por encima de 98% en peso de PA 11 y tienen una distribución de tamaño de partícula de 15 micrones a 25 micrones. El tamaño de partícula medio es de 20 micrones. La densidad de las partículas de Rislan PA11 es de 1 g/cm³. Se prefiere que las partículas de PA 11 sean de al menos 95% en peso de PA11, excluyendo contenido de humedad.

Preferiblemente, tanto las partículas de poliamida PA12 y PA11 deben tener tamaños de partícula por debajo de los 100 micrones. Se prefiere que las partículas estén dentro de un intervalo de tamaño de entre 5 a 60 micrones y, más preferiblemente, de 5 a 30 micrones. Se prefiere que el tamaño de partícula medio esté entre 5 a 20 micrones. Las partículas pueden tener forma regular o irregular. Por ejemplo, las partículas pueden ser sustancialmente esféricas o pueden ser partículas con una forma dentellada. Se prefiere que las partículas de PA 11 tengan un tamaño de partícula medio que sea mayor que el de las partículas de PA12. Preferiblemente, el tamaño de partículas de PA12 medio estará en el intervalo de 5 a 15 micrones y el tamaño de partícula de PA11 medio estará en el intervalo de 15 a 25 micrones.

El componente de partícula termoplástica está presente en el intervalo de 4% en peso a 20% en peso, basado en el peso total de la matriz. Preferiblemente, estarán entre 5 a 15% en peso de partículas termoplásticas. Más preferiblemente, la matriz tendrá entre 9 y 13% en peso de partículas termoplásticas. Las cantidades relativas de partículas de PA12 y PA11 pueden ser variadas. La cantidad de peso de las partículas de PA12 es preferiblemente igual o mayor que la cantidad de peso de partículas de PA 11. Se prefiere que la cantidad de peso de partículas de PA 12 sea mayor que la cantidad de peso de partículas de PA 11. Las relaciones de peso preferidas de partículas de PA12 a partículas de PA11 están en el intervalo de 1,1:1,0 a 1,5:1,0.

El término "grafito patata" se utilizará en la presente memoria para describir grafito procesado para aumentar la porosidad o esfericidad del grafito. El proceso puede practicarse en grafito natural (p.ej., grafito vena) o grafito artificial (p.ej., grafito sintético altamente cristalino). Antes del procesamiento, el grafito es comúnmente escamoso (por ejemplo, como una placa) o grafito laminar con un grado relativamente alto de cristalinidad. El grafito se procesa moliendo, laminando, pulverizando, comprimiendo, deformando, etc. el grafito para doblar, plegar, formar, moldear, etc. las láminas en una forma aproximadamente esférica. Este proceso puede aumentar las propiedades isotrópicas del grafito sobre la forma laminar más anisotrópica del grafito. Las partículas de grafito en forma de patata pueden estar recubiertas o sin recubrir. Pueden estar recubiertas por depósito en fase de vapor que normalmente deposita una capa altamente conductora de carbono. La partícula de PSG puede exhibir una estructura cristalina plana, mientras que la capa de carbono de CVD se deposita encima de esta como una capa de carbono amorfo. El recubrimiento de carbono puede reducir la resistividad específica del PSG. Las partículas de PSG también pueden estar recubiertas por otros procesos de recubrimiento conocidos en la técnica, por ejemplo, la metalización o la pulverización. Pueden estar recubiertas de carbono en cualquiera de sus formas, o con metales o polímeros. El término

"grafito en forma de patata" es común en la técnica como se puede ver en los siguientes ejemplos: *High-Purity Graphite Powders for High Performance*, por Giovanni Juri, Henri-Albert Wilhelm y Jean L'Heureux, Timhncal Ltd. Suiza, 2007 y grafito: *High-tech Supply Sharpens Up*, Penny Crossley, Industrial Minerals, 2000.

5 El término "grafito en forma de patata" también se utiliza en la presente memoria para describir el grafito que tiene una forma que típicamente se produce por el proceso descrito anteriormente (ya sea producida por tal proceso, por otro proceso o procesos, por ocurrencia natural, etc.). El "grafito en forma de patata" suele tener una forma que va desde la forma de una patata hasta una casi esférica. El "grafito en forma de patata" es típicamente alargado, oblongo, etc. y puede incluir grafito con forma elipsoide, forma ovoide, forma rectangular, forma esferoide oblada, etc. Tanto el "grafito patata" general como las partículas individuales de "grafito patata" no tienen necesariamente una forma uniforme y no tienen necesariamente una forma simétrica. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "grafito en forma de patata" pretende abarcar el grafito producido por el proceso descrito anteriormente, y el grafito con las formas que se explican en este párrafo.

15 Normalmente, el PSG tiene al menos una de las dos características siguientes: una densidad del polvo vibrado de entre 0,3 y 1,5, preferiblemente entre 0,5 y 1,4, más preferiblemente entre 1 y 1,3 g/cc, cuando se mide de acuerdo con el método asociado con el instrumento vendido bajo el nombre Logan Instrument Corp. Modelo Tap-2. También tienen una dispersión granulométrica medida según el método asociado al analizador de partículas vendido bajo el nombre de Analizador de Partículas Microtac Modelo X100, de manera que la relación de distribución D90/D10 varía entre 2 y 5, y las partículas tengan un tamaño entre 1 µm y 50 µm, preferiblemente de manera que la relación de distribución D90/D10 varía entre 2,2 y 4,2 y las partículas tengan un tamaño entre 2 µm y 30 µm y o combinaciones de los intervalos mencionados.

25 Se ha descubierto que las partículas de PSG recubiertas según las suministra Nippon Power Graphite Company de Japón, con un tamaño de partículas medio de 10 a 20 micrones, preferiblemente de 15 micrones, son particularmente adecuadas para aumentar la conductividad eléctrica del prepreg. El PSG recubierto normalmente tiene una superficie más dura que el PSG sin recubrimiento y una resistividad específica más baja, la resistividad puede ser al menos un 50% menor que la del PSG sin recubrimiento. Además, las partículas de PSG de NGS Naturgraphit de Alemania son adecuadas para su uso en esta invención. Otros proveedores de grafito esférico o grafito casi esférico con las propiedades similares a las descritas anteriormente también son adecuados para su uso en esta invención.

30 Las partículas de grafito en forma de patata (PSG) se describen en la publicación de patente de los Estados Unidos 2010/0092808 y tienen al menos una de las siguientes características: una densidad de polvo vibrado entre 0,3 y 1,5 g/cc, una forma similar a la patata, y una dispersión granulométrica tal que la relación D90/D10 varía entre 2 y 5, y las partículas tienen un tamaño entre 1 y 50 µm medido utilizando un analizador de partículas Microtac Modelo X100. En una realización en la que las fibras discontinuas también están en la entrecapa de resina, el tamaño y la forma de las partículas de carbono es menos importante, ya que tanto las fibras como las partículas contribuyen al aumento de la conductividad.

35 Además, se ha descubierto que por el uso de las fibras interrumpidas, se requieren cantidades menores de partículas conductoras para lograr una conductividad eléctrica dada. El grafito en forma de patata es un material relativamente suave que permite que el material se desintegre parcialmente durante la impregnación de resina y, además, debido a su forma y suavidad, el uso de partículas de grafito en forma de patata reduce la tendencia de la composición de la resina a dañar la superficie de los rodillos que se emplean en la fabricación de prepreg. Se prefieren las partículas de PSG que tienen una forma esférica o casi esférica, ya que esto permite aumentar la conductividad para una concentración mínima de PSG en relación con la resina. Se prefiere que el prepreg contenga de 0,05 a 4,5% en peso de grafito en forma de patata, más preferiblemente de 0,1 a 3,0% en peso, y más preferiblemente entre 0,25% en peso y 1,5% en peso.

45 Un grafito en forma de patata (PSG) adecuado es el producto suministrado por NGS Naturgraphit de Alemania, llamado SG25/99.95 SC que tiene un tamaño de partícula medio de 10 a 30 micrones. De manera alternativa, se puede usar preferiblemente el PSG suministrado por Nippon Power Graphite Company de Japón, llamado GHDR-15-4 y con un tamaño de partícula medio de 10 a 30 micrones. El GHDR-15-4 comprende un recubrimiento de carbono depositado por el depósito en fase de vapor de carbono en su superficie exterior. El grafito esférico o esferoidal disponible de otros proveedores como Timrex también es adecuado.

50 La resina de matriz prepreg incluye al menos un agente de curado. Los agentes de curado adecuados son los que facilitan el curado de los compuestos epoxi funcionales de la invención y, en particular, facilitan la polimerización por apertura de anillo de tales compuestos epoxi. En una realización particularmente preferida, tales agentes de curado incluyen aquellos compuestos que polimerizan con el compuesto o compuestos epoxi funcionales, en la polimerización por apertura de anillo del mismo. Dos o más de estos agentes de curado pueden usarse en combinación.

55 Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídridonádico (NA), anhídrido metilnádico (MNA - disponible en Aldrich), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, NJ), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA

- disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometilen tetrahidroftálico (anhídrido clorentico - disponible en Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, Ill.), anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA - disponible en Aldrich), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA - disponible en Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebáico y polianhídrido poliazelaico.

Otros agentes de curado adecuados son las aminas, incluyendo aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diamino-difenilmetano, y las poliaminosulfonas, tales como 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS - disponible en Huntsman), 4-aminofenil sulfona y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS). Además, los agentes de curado adecuados pueden incluir polioles, tales como etilenglicol (EG - disponible en Aldrich), poli(propilenglicol), y poli(vinil alcohol); y las resinas de fenol-formaldehído, tales como la resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 550-650, la resina de p-t-butilfenolformaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 600-700, y la resina p-n-octilfenol-formaldehído, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.200-1.400, que están disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, en Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, NY). Además, en cuanto a las resinas de fenol-formaldehído, también es adecuada una combinación de guanamina CTU, y resina de fenol-formaldehído con un peso molecular de 398, que está disponible comercialmente como CG-125 en Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, NJ).

Se pueden utilizar diferentes composiciones comercialmente disponibles como agentes de curado en la presente invención. Una de dichas composiciones es AH-154, una formulación de tipo dicianidamida, disponible en Ajinomoto USA Inc. Otras composiciones que son adecuadas incluyen Ancamide 400, que es una mezcla de poliamida, dietiltriamina y trietilentetraamina, Ancamide 506, que es una mezcla de amidoamina, imidazolina y tetraetilenpentaamina, y Ancamide 1284, que es una mezcla de 4,4'-metilendianilina y 1,3-bencenodiamina; estas formulaciones están disponibles en Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA.

Otros agentes de curado adecuados incluyen imidazol (1,3-diaza-2,4-ciclopentadieno) disponible en Sigma Aldrich (St Louis, Mo.), 2-etil-4-metilimidazol disponible de Sigma Aldrich, y los complejos de amina trifluoruro de boro, como Anchor 1170, disponible de Air Products & Chemicals. Inc.

Incluso otros agentes de curado adecuados incluyen 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaspiro[5,5] undecano, que está disponible comercialmente como ATU, en Ajinomoto USA Inc., así como dihidrazida alifática, que está disponible comercialmente como Ajicure UDH, también en Ajinomoto USA Inc., y polisulfuro terminado en mercapto, que está disponible comercialmente como LP540, en Morton International, Inc., Chicago, Ill.

El(los) agente(s) de curado se selecciona(n) de manera que proporcione(n) el curado de la matriz a temperaturas adecuadas. La cantidad de agente de curado requerida para proporcionar el curado adecuado de la matriz variará dependiendo de una serie de factores, que incluyen el tipo de resina que se está curando, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. Típicamente, los agentes de curado también pueden incluir cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazolas e hidrazinas. La cantidad específica de agente de curado requerida para cada situación específica puede determinarse mediante una experimentación rutinaria bien establecida.

Los agentes de curado preferidos de ejemplo incluyen 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS), ambos disponibles comercialmente en Huntsman.

El agente de curado está presente en una cantidad que está dentro del intervalo entre 17,4% y 27,4% en peso de la matriz no curada. Preferiblemente, el agente de curado está presente en una cantidad que está dentro del intervalo entre 15% en peso y 25% en peso. Más preferiblemente, el agente de curado está dentro del intervalo entre 18% en peso y 24% en peso de la matriz no curada.

El 3,3'-DDS es un agente de curado particularmente preferido. Se utiliza preferiblemente como único agente de curado en una cantidad que oscila entre 19% en peso y 23 % en peso. Si se desea, pueden incluirse pequeñas cantidades (menos del 2% en peso) de otros curativos, como 4,4'-DDS.

La matriz de la presente invención también incluye un agente de endurecimiento termoplástico de polietersulfona. Generalmente, la polietersulfona se añade a la mezcla de resina como partículas que se disuelven en la mezcla de resina al calentarla antes de añadir el agente de curado. Una vez que la polietersulfona se disuelve sustancialmente en el precursor de la resina de matriz caliente (es decir, la mezcla de resinas epoxi), el precursor se enfría y se añaden los ingredientes restantes (agente de curado y partículas termoplásticas insolubles).

La polietersulfona está presente dentro del intervalo de 4% en peso a 18% en peso, basada en el peso total de la matriz de resina sin curar. Una polietersulfona adecuada, a modo de ejemplo, es la polietersulfona (PES) particulada vendida bajo el nombre comercial SumikaExcel 5003P, que está disponible comercialmente en Sumitomo Chemicals. Las alternativas al 5003P son polietersulfona Solvay 105RP, o las calidades no-hidroxilo terminadas como Solvay 1054P. Las partículas de PES densificadas pueden usarse como agente de endurecimiento. La forma del PES no es particularmente importante ya que el PES se disuelve durante la formación de la resina. Las partículas de PES

densificadas se pueden hacer según las enseñanzas de la patente de los EE.UU. No. 4,945,154. Las partículas de PES densificadas también están disponibles comercialmente en Hexcel Corporation (Dublin, California) bajo el nombre comercial HRI-1. El tamaño de partículas medio del agente de endurecimiento debe ser inferior a 100 micrones para promover y asegurar la disolución completa de los PES en la matriz.

- 5 La matriz también puede incluir ingredientes adicionales, como agentes potenciadores o modificadores del rendimiento y polímeros termoplásticos adicionales, siempre que no afecten negativamente la pegajosidad y la vida útil del prepreg o la resistencia y tolerancia al daño de la pieza de materiales compuestos curada. Los agentes que potencian o modifican el rendimiento, por ejemplo, se pueden seleccionar entre flexibilizadores, agentes de endurecimiento no particulados, aceleradores, cauchos de núcleo, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, absorbedores UV, compuestos antifúngicos, rellenos, partículas conductoras y modificadores de viscosidad.

Los aceleradores adecuados son cualquiera de los compuestos de urona que se han utilizado comúnmente. Ejemplos específicos de aceleradores, que pueden usarse solos o en combinación, incluyen N,N-dimetil, N'-3,4-diclorfenilo urea (Diuron), N'-3-clorofenilo urea (Monuron), y preferiblemente N,N-(4-metil-m-fenileno bis[N',N'-dimetilurea]) (p.ej., Dyhard UR500 disponible en Degussa).

- 15 Los rellenos adecuados incluyen, a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes, ya sea solos o en combinación: sílicas, aluminas, titanía, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio.

Las partículas conductoras adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen cualquiera de las siguientes: plata, oro, cobre, aluminio, níquel, grados conductores de carbono, buckminsterfullereno, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. También se pueden utilizar rellenos con recubrimiento de metal, por ejemplo, partículas de carbono recubiertas de níquel y partículas de cobre recubiertas de plata.

- 20 La matriz puede incluir pequeñas cantidades (menos de 5 % en peso) de una resina polimérica termoestable no epoxi adicional. Una vez curada, una resina termoestable no es adecuada para derretirse y remoldear. Los materiales de resina termoestable no epoxi adecuados para la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triacina-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas de éster de vinilo, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas de éster cianato, polímeros epóxido o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la resina termoestable se selecciona de entre resinas epoxi, resinas de éster cianato, benzoxazina y resinas fenólicas. Si se desea, la matriz puede incluir resinas adicionales adecuadas que contienen grupos fenólicos, tales como resinas basadas en resorcinol, y resinas formadas mediante polimerización catiónica, tales como copolímeros de DCPD - fenol. Otras resinas adecuadas adicionales son resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

- 30 La matriz de resina está hecha según el procesamiento de matriz de prepreg estándar. En general, las diversas resinas epoxi se mezclan entre sí a temperatura ambiente para formar una mezcla de resina a la que se añade el agente de endurecimiento termoplástico. A continuación, esta mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 120° C durante aproximadamente 1 a 2 horas para disolver el agente de endurecimiento termoplástico. A continuación, la mezcla se enfría hasta aproximadamente 80° C y el resto de los ingredientes (componente de partículas termoplásticas, agente de curado y otros aditivos, si los hay) se mezclan en la resina para formar la resina de matriz final que se impregna en el refuerzo de fibra.

- 35 La resina de matriz se aplica al refuerzo fibroso según cualquiera de las técnicas de fabricación de prepreg conocidas. El refuerzo fibroso puede ser impregnado total o parcialmente con la resina de matriz. En una realización alternativa, la resina de matriz puede ser aplicada al refuerzo fibroso de fibra como una capa separada, que es proximal a, y está en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. Típicamente, el prepreg está revestido en ambos lados con una película protectora y se enrolla para su almacenamiento y transporte a temperaturas que se mantienen generalmente muy por debajo de la temperatura ambiente para evitar un curado prematuro. Si se desea, puede usarse cualquiera de los otros procedimientos de fabricación de prepreg y sistemas de almacenamiento/transporte.

- 40 El refuerzo fibroso del prepreg puede seleccionarse de entre sistemas de fibras híbridas o mixtas que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de ambas. Preferentemente, el refuerzo fibroso puede seleccionarse de entre cualquier material adecuado, tal como fibras de fibra de vidrio, de carbono o aramida (poliamida aromática). Preferiblemente, el refuerzo fibroso es de fibra de carbono. Las fibras de carbono preferidas se presentan en forma de estopas que contienen de 3.000 a 15.000 filamentos de carbono (3K a 15K). Se prefieren las estopas de fibra de carbono disponibles comercialmente que contengan 6.000 o 12.000 filamentos de carbono (6K o 12K).

- 45 Las formulaciones de resina de la presente invención son particularmente eficaces en proporcionar laminados con valores altos de G1c (más altos que 3,0) cuando la estopa de carbono contiene de 10.000 a 14.000 filamentos, la fuerza de tracción es de 750 a 860 ksi, el módulo de tracción es de 35 a 45 Msi, la deformación en rotura es del 1,5 al 2,5%, la densidad es de 1,6 a 2,0 g/cm³ y el peso por longitud es de 0,2 a 0,6 g/m. Se prefieren las estopas de carbono 6K y 12K de IM7 (disponibles en Hexcel Corporation). Las fibras IM7 de 12K tienen una resistencia a la tracción de 820 ksi, el módulo de tracción es de 40 Msi, la deformación en rotura es de 1,9%, la densidad es de 1,78 g/cm³ y el peso por longitud es de 0,45 g/m. Las fibras IM7 de 6K tienen una resistencia a la tracción de 800 ksi, el módulo de

tracción es de 40 Msi, la deformación en rotura es de 1,9%, la densidad es de 1,78 g/cm³ y el peso por longitud es de 0,22 g/m.

5 El refuerzo fibroso puede comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o discontinuas selectivamente, o fibras continuas. Se prevé que el uso de fibras agrietadas o discontinuas selectivamente puede facilitar la disposición del material compuesto antes de ser curado completamente, y mejorar su capacidad de ser moldeado. El refuerzo fibroso puede estar en forma de estructura textil tejida, no rizada, no tejida, unidireccional o multiaxial, tal y como prepreg cuasi-isotrópico troceado. La forma tejida puede seleccionarse de un estilo liso, satinado, o tejido de sarga. Las formas no rizadas y multiaxiales pueden tener una serie de pliegues y orientaciones de fibra. Estos estilos y formas son bien conocidos en el campo de refuerzo de materiales compuestos, y están disponibles comercialmente en varias compañías, incluyendo Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

10 El prepreg podrá tener forma de cintas continuas, estopas, redes o longitudes troceadas (las operaciones de troceo y corte pueden realizarse en cualquier punto después de la impregnación). El prepreg puede ser un adhesivo o película de revestimiento y además puede tener portadores incrustados en varias formas, tanto tejidas, de punto y no tejidas. El prepreg puede estar completo o solo parcialmente impregnado, por ejemplo, para facilitar la eliminación del aire durante el curado.

15 El prepreg puede moldearse utilizando cualquiera de las técnicas estándar utilizadas para formar piezas de materiales compuestos. Normalmente, una o más capas de prepreg se colocan en un molde adecuado y se curan para formar la pieza de materiales compuestos final. El prepreg de la invención puede estar total o parcialmente curado utilizando cualquier temperatura adecuada, presión, y condiciones de tiempo conocidas en la técnica. Normalmente, el prepreg se curará en autoclave a temperaturas entre 160 °C y 190 °C. El material compuesto puede curarse utilizando un método seleccionado a partir de radiación de microondas, haz de electrones, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

20 Los prepreg de la invención pueden estar caracterizados por su contenido de resina y/o su volumen de fibra y volumen de resina y/o su grado de impregnación según se mide en la prueba de absorción de agua.

25 El contenido de resina y fibra de prepreg o materiales compuestos no curados se determina de conformidad con la norma ISO 11667 (método A) para materiales o estructuras de moldeo que contienen material fibroso que no comprende carbono unidireccional. El contenido de resina y fibra de prepreg o materiales compuestos no curados que contengan material fibroso de carbono unidireccional se determina de conformidad con DIN EN 2559 A (código A). El contenido de resina y fibra de los compuestos curados que contienen material fibroso de carbono se determina de conformidad con la norma DIN EN 2564 A.

30 El % de volumen de fibra y resina de un prepreg o material compuesto puede determinarse a partir del % en peso de fibra y resina al dividir el % en peso por la densidad respectiva de la resina y la fibra de carbono.

El % de impregnación de una estopa o material fibroso impregnado con resina se mide mediante una prueba de recogida de agua.

35 La prueba de recogida de agua se realiza de la siguiente manera. Se cortan seis tiras de prepreg a un tamaño de 100 (+/-2) mm x 100 (+/-2) nm. Se elimina cualquier material de lámina de respaldo. Se pesan las muestras lo más cerca de los 0,001 g (W1). Las tiras están situadas entre placas de aluminio con refuerzo de PTFE de modo que 15 mm de la tira de prepreg sobresalgan del conjunto de placas con refuerzo de PTFE en un extremo y por lo tanto la orientación de la fibra del prepreg se extiende a lo largo de la parte saliente. Se coloca una abrazadera en el extremo opuesto, y 5 mm de la parte saliente se sumergen en agua con una temperatura de 23 °C, humedad relativa del aire del 50% +/- 35%, y una temperatura ambiente de 23 °C. Después de 5 minutos de inmersión, la muestra se retira del agua y cualquier agua del exterior se retira con papel secante. La muestra se vuelve a pesar W2. El porcentaje de absorción de agua WPU (%) se calcula a continuación promediando los pesos medidos para las seis muestras de la siguiente manera: $WPU (\%) = \frac{(W2 - W1)}{W1} \times 100$. El WPU (%) indica el grado de impregnación de resina (DRI).

45 Generalmente, los valores para el contenido de resina en peso para el prepreg no curado de la invención están en los intervalos de 15 a 70% en peso del prepreg, de 18 a 68% en peso del prepreg, del 20% al 65% en peso del prepreg, del 25% al 60% en peso del prepreg, del 25% al 55% en peso del prepreg, del 25% al 50% en peso del prepreg, del 25% al 45% en peso del prepreg, del 25% al 40% en peso del prepreg, del 25% al 35% en peso del prepreg, del 25% al 30% en peso del prepreg, del 30% al 55% en peso del prepreg, del 32% al 35% en peso del prepreg, del 35 al 50% en peso del prepreg y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

50 Generalmente, los valores para el contenido de resina por volumen para el prepreg no curado de la invención están en los intervalos de 15 a 70% por volumen del prepreg, de 18 a 68% por volumen del prepreg, del 20% al 65% por volumen del prepreg, del 25% al 60% por volumen del prepreg, del 25% al 55% por volumen del prepreg, del 25% al 50% por volumen del prepreg, del 25% al 45% por volumen del prepreg, del 25 al 40% por volumen del prepreg, del 25 al 35% por volumen del prepreg, del 25 al 30% por volumen del prepreg, del 30 al 55% por volumen del prepreg, del 35 al 50% por volumen del prepreg y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

Los valores de recogida de agua para el material de moldeo de prepreg no curado y las estopas de la invención pueden estar en el intervalo de 1 a 90%, 5 a 85%, 10 a 80%, 15 a 75%, 15 a 70%, 15 a 60%, 15 a 50%, 15 a 40%, 15 a 35%, 15 a 30%, 20 a 30%, 25 a 30% y/o combinaciones de los intervalos mencionados. Una realización adicional de la invención proporciona un proceso en el que una capa de estopas fibrosas unidireccionales que están completamente impregnadas con resina líquida se superpone con una capa de estopas fibrosas unidireccionales secas sin impregnar y la estructura consolidada de modo que la resina penetra los espacios entre las estopas no impregnadas, pero deja los espacios entre los filamentos dentro de las estopas al menos parcialmente sin impregnar. Se puede proporcionar una red de apoyo o malla en uno o ambos lados de la estructura, preferentemente antes de la consolidación.

En una realización preferida, el interior de las estopas está, al menos parcialmente, sin resina para proporcionar un trayecto o estructura de ventilación de aire, para que el aire que pueda estar presente en las estopas desde el comienzo o para que pueda introducirse durante la impregnación con la resina líquida sin que quede atrapado en la estructura por la resina y pueda escapar durante la preparación y consolidación del prepreg. El aire puede escapar a lo largo de la longitud de las estopas y también del segundo lado de la capa fibrosa si la impregnación por la resina es tal que parte o toda la superficie del segundo lado de la capa fibrosa no lleva resina. Además, la provisión de los espacios entre los filamentos de las estopas permitirá que el aire atrapado entre los prepreg durante la formación de pilas escape, especialmente si, además, un lado del prepreg no está totalmente cubierto con resina.

Los prepreg de esta invención se pueden producir a partir de resinas epoxi normalmente disponibles que pueden contener un endurecedor o agente de curado y, opcionalmente, un acelerador. En una realización preferida, la resina epoxi no tiene un endurecedor tradicional como la diciandiamida y, en particular, se ha descubierto que los prepreg deseables pueden obtenerse mediante el uso de un endurecedor tal y como anhídridos, en particular anhídridos policarboxílicos; aminas, en particular aminas aromáticas, por ejemplo 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, y en particular las sulfona y metileno bisanilinas, por ejemplo 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4' DDS), y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3' DDS), 4,4'-metilénbis(2-metil-6-isopropil-anilina 4,4) (M-MIPA) y 4,4'-metilénbis(3-cloro-2,6-dietileno anilina) (M-CDEA), 4,4'-metilénbis (2,6 dietilenoanilina (M-DEA) y las resinas de fenol formaldehído y/o combinaciones de los agentes de curado mencionados. Los agentes de curado preferidos son las bisanilinas de metileno y las amino sulfonas, particularmente 4,4' DDS y 3,3' DDS. La cantidad relativa del agente de curado y de la resina epoxi que debe usarse dependerá de la reactividad de la resina, la vida útil deseada, las propiedades de procesamiento deseadas y la naturaleza y cantidad del refuerzo fibroso en el prepreg.

Para producir materiales compuestos con propiedades mecánicas sustancialmente uniformes, es importante que las fibras estructurales y la resina epoxi se mezclen para proporcionar un prepreg sustancialmente homogéneo. Los prepreg preferidos de esta invención contienen un nivel bajo de vacíos entre las estopas. Por lo tanto, es preferible que cada prepreg y la pila de prepreg tengan un valor de recogida de agua inferior al 6% o inferior al 2%, más preferiblemente inferior al 10%, más preferiblemente inferior al 0,5%. La prueba de recogida de agua determina el grado de impermeabilización o impregnación entre las estopas unidireccionales de los prepreg de esta invención. En este ensayo, una muestra de material prepreg se pesa inicialmente y se sujeta entre dos placas de forma que sobresalga una tira de 5 mm de ancho. Esta disposición se suspende en la dirección de las fibras en un baño de agua a temperatura ambiente (21 °C) durante 5 minutos. A continuación, se retira la muestra de las placas y se vuelve a pesar, y la diferencia de peso proporciona un valor para el grado de impregnación dentro de la muestra. Cuanto menor sea la cantidad de agua recogida, mayor será el grado de impermeabilización o impregnación.

Piezas de materiales compuestos hechas del prepreg mejorado de la presente invención encontrarán aplicación en la fabricación de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselajes, mamparos y similares), pero también serán útiles en muchas otras aplicaciones de materiales compuestos de alto rendimiento, incluyendo aplicaciones de automoción, ferrocarril y marinas, donde se necesita una alta resistencia a la compresión, tenacidad a la fractura interlaminar y resistencia a daños por impacto.

Para que la presente invención pueda ser entendida más fácilmente, ahora se hará referencia a la siguiente información de antecedentes y ejemplos de la invención.

Ejemplo de apoyo 1

Se preparó una formulación de resina como se indica en la TABLA 1. Se preparó una resina de matriz mezclando los ingredientes epoxi a temperatura ambiente con la polietersulfona para formar una mezcla de resina que se calentó a 120 °C durante 60 minutos para disolver completamente la polietersulfona. La mezcla se enfrió a 80 °C y el resto de los ingredientes se añadieron y mezclaron a fondo.

TABLA 1

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Diglicidil éter de Bisfenol F (GY285)	17,01
Meta-glicidil amina trifuncional (MY0600)	25,72
N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilbenzocenamina (MY721)	10,29
Agente de endurecimiento termoplástico (poliéster sulfona - 5003P)	15,43
Partículas de PA12 (SP10L)	6,25
Partículas de PA11 (Rislan 11)	4,75
Agente de curado de diamina aromático (3,3-DDS)	20,55

5 El prepeg fue preparado impregnando una o más capas de fibras de carbono unidireccionales con la formulación de resina de la TABLA 1. Las fibras de carbono unidireccionales (IM7 de 12K disponible de Hexcel Corporation) se utilizaron para fabricar un prepeg en el que la resina de matriz representaba el 35 por ciento en peso del peso del prepeg no curado total y el peso por unidad de superficie de la fibra era de 145 gramos por metro cuadrado (g/m²). Se preparó una variedad de disposiciones de prepeg utilizando procedimientos estándar de fabricación de prepeg. Los prepeg se curaron en un autoclave a 177 °C durante unas 2 horas. Los prepeg curados fueron sometidos a pruebas estándar para determinar su tolerancia al daño (CAI) y la tenacidad a la fractura interlaminar (G1c y G2c).

10 La compresión después del impacto (CAI) se determinó utilizando un impacto de 3,051 Nm (270 pulg-lb) contra un laminado cuasi-isotrópico de 32 capas. El laminado se curó a 177 °C durante 2 horas en el autoclave. El espesor final del laminado fue de unos 4,5 mm. La consolidación se verificó mediante c-scan. Las muestras fueron mecanizadas, impactadas y probadas según el método de ensayo de Boeing BSS7260 según BMS 8-276. Los valores se normalizan a un espesor nominal de laminado curado de 4,572 mm (0,18 pulgadas).

15 G1c y G2c son pruebas estándar que proporcionan una medida de la tenacidad a la fractura interlaminar del laminado curado. G1c y G2c se determinaron de la siguiente manera. Un laminado unidireccional de 26 capas se curó con una película de polímero de fluoroetileno (FEP) de 76,2 mm (3 pulgadas) insertada a lo largo de un borde, en el plano medio de la disposición, perpendicular a la dirección de la fibra para actuar como un iniciador de grietas. El laminado se curó durante 2 horas a 177 °C en un autoclave y dio un espesor nominal de 3,8 mm. La consolidación se verificó mediante C-scan. Tanto las muestras de G1c como de G2c se mecanizaron a partir del mismo laminado curado. El G1c se probó según el método de ensayo de Boeing BSS7233 y el G2c se probó según el BSS7320. No se normalizaron los valores de G1c y G2c.

20 La resistencia a la compresión de 0° a temperatura ambiente en condiciones secas se determinó según BS7260. La resistencia a la compresión de 0° a 82,2 °C (180 °F) en condiciones húmedas también se determinó según BSS7260.

25 La CAI de los prepeg curados fue de 54,7 con G1c y G2c siendo de 3,6 y 10,4, respectivamente. Tanto la CAI como el G2c están muy por encima de los límites aceptables para piezas estructurales. Sin embargo, el G1c de 3,6 fue excepcionalmente alto e inesperado. Los valores de G1c de 3,0 y mayores se consideran valores muy altos para la tenacidad a la fractura interlaminar y son valores deseados en el contexto de esta aplicación junto con otras propiedades mecánicas, incluida la resistencia a la tracción. La resistencia a la compresión de 0° a temperatura ambiente en condiciones secas fue de 293 y la resistencia a la compresión de 0° a 82,2 °C (180 °F) en condiciones húmedas fue de 188.

Ejemplo de apoyo 2 y ejemplo 1

35 Los prepeg se prepararon y curaron de la misma manera que el ejemplo de apoyo 1. La formulación de la matriz contenía partículas de poliamida PA11 obtenidas comercialmente de Arkema (Francia) en forma de Rislan 11 y de PA12 obtenidas de KOBO bajo el nombre SP10L. PSG es SG25/99,95. Los prepeg se prepararon utilizando la misma fibra de carbono IM7 que en el ejemplo de apoyo 1. El prepeg contenía un 35% en peso de resina y tenía un peso por unidad de superficie de fibra de 145 g/m². Las formulaciones utilizadas para los prepeg P1 (ejemplo de apoyo 2) y P2 (ejemplo 1) se exponen en las TABLAS 7 y 8 respectivas.

Tabla 7 - formulación del prepreg 1 (P1) - **Ejemplo de apoyo 2**

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Diglicidil éter de Bisfenol F	5,9
Resina epoxi de epiclorohidrina de Bisfenol A	18,7
N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilénbisbencenamina (MY721)	31,2
PES (5003P)	9,0
4,4-DDS	23,2
Partículas de Poliamida 11	6
Partículas de Poliamida 12	6

Tabla 8 - formulación del prepreg 2 (P2) - **Ejemplo 1**

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Diglicidil éter de Bisfenol F	5,7
Resina epoxi de epiclorohidrina de Bisfenol A	17,9
N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilénbisbencenamina (MY721)	30
PES (5003P)	9,0
4,4-DDS	22,4
PSG	3
Partículas de Poliamida 11	6
Partículas de Poliamida 12	6

5 Los prepreg se probaron de la misma manera que en el ejemplo de apoyo 1. Los G1c para P1 (Ejemplo de apoyo 2) y P2 (Ejemplo 1) fueron de 2,9 y 3,2 respectivamente. La resistencia a la tracción de 0° a temperatura ambiente en condiciones secas (normalizada) fue de 379 Ksi y 393 Ksi, respectivamente (aumento de la resistencia a la tracción para el prepreg que contiene PSG), mientras que el módulo se mantuvo igual.

10 De esta manera se describe un prepreg, y una matriz de resina que ha mejorado el rendimiento de G1c en combinación con una resistencia a la tracción mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Un prepreg que comprende:
un refuerzo de fibra; y
una resina curable que comprende:
- 5 un 25 a 35 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional basado en el peso total de la resina curable;
un 18 a 28 por ciento en peso de resina epoxi difuncional basado en el peso total de la resina curable;
un 4 a 18 por ciento en peso de polieter sulfona basado en el peso total de la resina curable;
un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 12 basado en el peso total de la resina curable;
un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 11 basado en el peso total de la resina curable;
- 10 un 1 a 8 por ciento en peso de partículas de grafito en forma de patata basado en el peso total de la resina curable; y
un 17,4 a 27,4 por ciento en peso de un agente de curado para dicha resina curable basado en el peso total de la resina curable.
2. Un prepreg según la reivindicación 1 en donde dicha resina epoxi difuncional es una mezcla de resina epoxi de bisfenol A y resina epoxi de bisfenol F; preferiblemente en donde dicha resina curable comprende: un 16 a 20% en peso de resina epoxi de bisfenol A basado en el peso total de la resina curable; y 3,6 a 7,6% en peso de resina epoxi de bisfenol F basado en el peso total de la resina curable.
- 15
3. Un prepreg según la reivindicación 1 en donde la cantidad de partículas de poliamida 12 es igual a la cantidad de partículas de poliamida 11; preferiblemente en donde la cantidad de dichas partículas de poliamida 12 es 6 por ciento en peso basado en el peso total de la resina curable.
- 20
4. Un prepreg según la reivindicación 1 en donde dicho refuerzo de fibras comprende fibras seleccionadas del grupo que consiste en fibras de carbono, fibras de vidrio y fibras de aramida.
5. Un material compuesto que comprende un prepreg según la reivindicación 1 en donde dicha resina curable ha sido curada para proporcionar un prepreg curado.
- 25
6. Un material compuesto según la reivindicación 5 en donde dicho prepreg curado es un componente de aeronave; preferiblemente en donde dicho componente de aeronave es un fuselaje.
7. Un método para fabricar un prepreg que comprende las etapas de:
proveer un refuerzo de fibra; y
aplicar una resina curable a dicho refuerzo de fibra, dicha resina curable que comprende:
- 30 un 25 a 35 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional basado en el peso total de la resina curable;
un 18 a 28 por ciento en peso de resina epoxi difuncional basado en el peso total de la resina curable;
un 4 a 18 por ciento en peso de polieter sulfona basado en el peso total de la resina curable;
un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 12 basado en el peso total de la resina curable;
un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 11 basado en el peso total de la resina curable;
un 1 a 8 por ciento en peso de partículas de grafito en forma de patata basado en el peso total de la resina curable; y
- 35 un 17,4 a 27,4 por ciento en peso de un agente de curado para dicha resina curable basado en el peso total de la resina curable.
8. Un método para fabricar un prepreg según la reivindicación 7, en donde dicha resina epoxi difuncional es una mezcla de resina epoxi de bisfenol A y resina epoxi de bisfenol F; preferiblemente en donde dicha resina curable comprende: un 16 a 20 por ciento en peso de resina epoxi de bisfenol A basado en el peso total de la resina curable; y 3,6 a 7,6 por ciento en peso de resina epoxi de bisfenol F basado en el peso total de la resina curable.
- 40
9. Un método para fabricar un prepreg según la reivindicación 7, en donde la cantidad de partículas de poliamida 12 es igual a la cantidad de partículas de poliamida 11.

10. Un método para fabricar un prepreg según la reivindicación 9, en donde la cantidad de dichas partículas de poliamida 12 es 6 por ciento en peso basado en el peso total de la resina curable.
11. Un método para fabricar un prepreg según la reivindicación 7, en donde dicho refuerzo de fibras comprende fibras seleccionadas del grupo que consiste en fibras de carbono, fibras de vidrio y fibras de aramida.
- 5 12. Un método que comprende las etapas de fabricación de un prepreg según la reivindicación 7 seguido por el curado de dicha resina curable para formar un material compuesto.
13. Un método para fabricar un material compuesto que comprende las etapas para proporcionar un prepreg según la reivindicación 1 y curar dicha resina curable.
- 10 14. Un método para fabricar un material compuesto según la reivindicación 13 en donde dicho material compuesto es un componente de aeronave; preferiblemente en donde dicho componente de aeronave es un fuselaje.
15. Una matriz de resina que comprende un 25 a 35 por ciento en peso de resina epoxi tetrafuncional basado en el peso total de la resina curable;
- un 18 a 28 por ciento en peso de resina epoxi difuncional basado en el peso total de la resina curable;
- un 4 a 18 por ciento en peso de polieter sulfona basado en el peso total de la resina curable;
- 15 un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 12 basado en el peso total de la resina curable;
- un 2 a 10 por ciento en peso de partículas de poliamida 11 basado en el peso total de la resina curable;
- un 1 a 8 por ciento en peso de partículas de grafito en forma de patata basado en el peso total de la resina curable; y
- un 17,4 a 27,4 por ciento en peso de un agente de curado para dicha resina curable basado en el peso total de la resina curable.